Studien

über

Formazylverbindungen.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

hohen philosophischen Fakultät

der

Kgl. bayer. Ludwig-Maximilians-Universität zu München

vorgelegt von

Paul Runge

aus Hamburg.

München

Druck von Val. Höfling, Kapellenstrasse Nr. 3

1894.

Studien

über

Formazylverbindungen.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

hohen philosophischen Fakultät

der

Kgl. bayer. Ludwig-Maximilians-Universität zu München

vorgelegt von

Paul Runge

aus Hamburg.

München

Druck von Val. Höfling, Kapellenstrasse Nr. 3

1894.

Studien
über
Formazylverbindungen.

Inaugural-Dissertation
zur
Erlangung der philosophischen Doktorwürde
der
hohen philosophischen Fakultät
der
Königl. Bayer. Maximilians-Universität zu München
vorgelegt von
Franz Kehrer
aus Hamburg

München
1904

Meiner lieben Mutter in Dankbarkeit

zugeeignet.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41546007_0031

Meinem hochverehrten Lehrer Herrn Professor Dr. Hans Freiherr v. Pechmann, unter dessen anregender Leitung vorliegende Arbeit im chem. Laboratorium der Akademie der Wissenschaften zu München ausgeführt wurde, bin ich für das mir stets bewiesene Wohlwollen und Entgegenkommen zu herzlichem Danke verpflichtet, ebenso auch Herrn Geheimrat Prof. Dr. Adolf Ritter v. Baeyer für das meinen Studien entgegengebrachte Interesse.

Einleitung.

Die Untersuchungen v. Pechmanns und Bambergers über die Formazylverbindungen oder Azohydrazone, Körper, deren Entdeckung[1]) genannte Forscher gleichzeitig und unabhängig von einander machten — die erste Formazylverbindung, nämlich Formazylbenzol, wurde schon vor längerer Zeit von Pinner[2]) als Benzenyldiphenylazidin beschrieben, jedoch nicht näher untersucht —, führten zu dem Ergebnis, jenen Verbindungen, wie auch der an zweiter Stelle angeführte Name andeutet, folgende Konstitution zuzuschreiben:

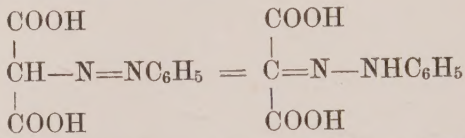
$$R.C\begin{cases} N-NHR \\ N=NR \end{cases}$$

Während v. Pechmann beim Studium der Einwirkung von Diazobenzol auf Malonsäure[3]) zu den Formazylkörpern gelangte, prüfte Bamberger das Verhalten des Diazobenzols gegen Acetessigester[4]), in gewissem Sinne die schönen und bedeutsamen Untersuchungen von Japp und Klingemann über das gleiche Thema fortsetzend und ergänzend.

Die durch Wechselwirkung von Diazobenzol und Malonsäure resp. Acetessigester von V. Meyer, v. Richter u. a. dargestellten Verbindungen waren längere Zeit als wahre Azokörper (sog. gemischte Azoverbindungen) betrachtet worden, bis Richard Meyer die wichtige Beobachtung[5]) machte, dass das bisher als Benzolazomalonsäure beschriebene Produkt aus Malonsäure und Diazobenzol mit dem von

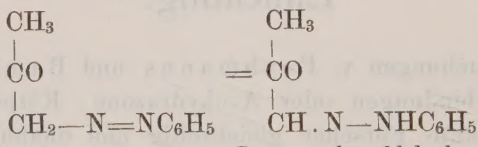
1) cf. W. Wislicenus, Ber. 25, 3453 u. 3456.
2) Ber. 17, 182.
3) Ber. 25, 3175.
4) Ber. 25, 3201.
5) Ber. 21, 118; 24, 1241.

Elbers[1]) aus Phenylhydrazin und Mesoxalsäure erhaltenen Mesoxalsäurephenylhydrazon identisch sei.



Benzolazomalonsäure. Mesoxalsäurephenylhydrazon.

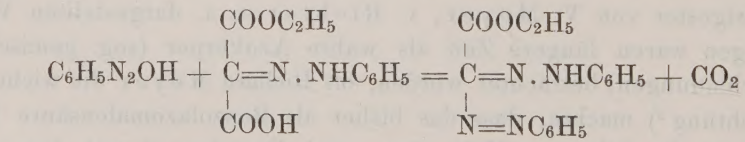
Kurze Zeit darauf wiesen dann Japp und Klingemann[2]) ähnliches für das Benzolazoaceton nach und stellten die Identität dieser bislang für einen Azokörper gehaltenen Verbindung mit dem Brenztraubenaldehydrazon experimentell fest.



Benzolazoaceton. Brenztraubenaldehydrazon.

Wenn nun v. Pechmann und Bamberger bei erneutem Studium der Einwirkung von Diazobenzol auf Malon- resp. Acetessigsäure unter wenig veränderten Versuchsbedingungen zu völlig anderen als den sonst erhaltenen Verbindungen gelangten, so lag die Vermutung nahe, dass diese ihre Bildung der Einwirkung von Diazosalz auf zuvor entstandenes Hydrazon verdanken möchten, also durch Eintritt von zwei Molekeln Diazobenzol in die Malonsäure bezw. Acetessigsäure entstanden seien.

Diese Folgerung ziehend, versuchte es v. Pechmann[3]) demgemäss, etappenweise das Diazobenzol in die Malonsäure einzuführen. Er verfuhr dabei in der Weise, dass er statt der freien Säure das Reaktionsprodukt aus gleichen Molekeln Malonsäure und Diazobenzol, nämlich Mesoxalsäure- resp. Mesoxalestersäurehydrazon, mit der äquimolekularen Menge Diazobenzol behandelte.



So gelangte er zu dem gleichen Körper, welchen er auch aus Natriummalonsäureester und Diazobenzol erhalten hatte, und der das

1) Annal. 227, 355.
2) Annal. 247, 190 ff.
3) Ber. 25, 3177.

Hydrazon des Benzolazoglyoxylsäureesters oder kurz gesagt Formazylameisensäureester war, nämlich:

$$C_2H_5O_2CC\begin{cases}N{-}NHC_6H_5\\ N{=}NC_6H_5\end{cases}$$

Die bei der Bildung dieses Körpers statthabende Reaktion war nicht gut anders als durch den Eintritt der Benzolazogruppe in das Mesoxalestersäurehydrazon unter CO_2 Abspaltung zu deuten, wodurch nun auch die Vorgänge bei der Einwirkung von Diazobenzol auf Malonsäure gleichzeitig volle Erklärung fanden.

I. $$\begin{array}{l}COOC_2H_5\\ |\\ CHNa\\ |\\ COOH\end{array} + C_6H_5N_2Cl = \begin{array}{l}COOC_2H_5\\ |\\ C{=}N{-}NHC_6H_5\\ |\\ COOH\end{array} + NaCl$$

II. $$\begin{array}{l}COOC_2H_5\\ |\\ C{=}NNHC_6H_5\\ |\\ COOH\end{array} + C_6H_5N_2OH = \begin{array}{l}COOC_2H_5\\ |\\ C{=}N{-}NHC_6H_5\\ |\\ N{=}NC_6H_5\end{array} + H_2CO_3$$

In ähnlicher Weise bewies Bamberger[1]), dass sein früher als Bisphenylhydrazon des Mesoxalaldehyd beschriebener Körper, welchen er zuerst bei Einwirkung von Diazobenzol auf Acetessigester als Nebenprodukt erhalten, und dann aus Acetessigsäure dargestellt hatte, ein Azohydrazon, nämlich Formazylmethylketon, sei. Solches bestätigte er durch die Synthese dieser Verbindung[2]) aus Benzolazoacetessigsäure oder, richtiger gesagt, aus Acetylglyoxylsäurephenylhydrazon und Diazobenzol:

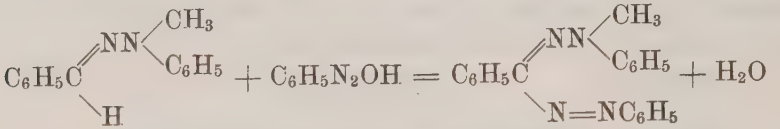
$$\begin{array}{l}CH_3\\ |\\ CO\\ |\\ C{=}NNHC_6H_5\\ |\\ COOH\end{array} + C_6H_5N_2OH = \begin{array}{l}CH_3\\ |\\ CO\\ |\\ C\begin{cases}NNHC_6H_5\\ N{=}NC_6H_5\end{cases}\end{array} + H_2CO_3$$

Durch diese Versuche war die unsymmetrische Konstitution der Formazylverbindungen erwiesen und gleichzeitig deren wichtigste Bildungsreaktion, aus Diazosalzen und Phenylhydrazonen, nach der sehr bald eine grosse Anzahl der verschiedensten Derivate dargestellt wurde, festgestellt.

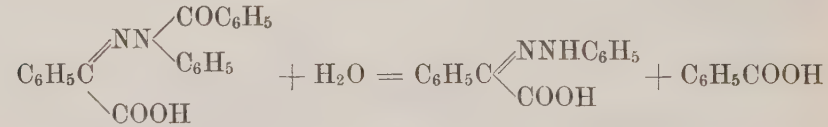
---

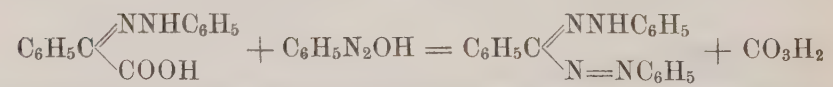
1) Ber. 25, 3211.
2) Ber. 25, 3539.

Dieser wichtigsten Darstellungsmethode entsprechend, war anzunehmen, zu im Imid substituierten Formazylderivaten entweder alkylierten oder acylierten — von letzteren waren schon einzelne (acetylierte) durch Acetylierung mit Essigsäureanhydrid dargestellt worden — durch Einwirkung von Diazoverbindungen auf solche Hydrazone zu gelangen, welche an Stelle des Imidwasserstoffes Alkyle oder Acyle enthalten. Musste doch fast mit Sicherheit angenommen werden, dass dieses Wasserstoffatom an der Reaktion ganz unbeteiligt sei:



In dieser Richtung mehrfach angestellte Versuche ergaben nun die überraschende und merkwürdige Thatsache, dass obige Annahme eine irrige war, und dass in der angedeuteten Weise substituierte Formazylderivate nicht dargestellt werden können. Weder auf Benzyliden-methylphenylhydrazon, noch auf Phenylglyoxylsäure-methylphenylhydrazon und auf Phenylglyoxylsäure-benzoylphenylhydrazon wirkt Diazobenzol unter Formazylbildung ein. Es lassen sich vielmehr die angewandten Hydrazone unverändert zurückgewinnen. Das letztgenannte Hydrazon und so auch alle acylierten Hydrazone verhalten sich insofern etwas abweichend, als sie bei Gegenwart von viel überschüssigem Ätzkali Formazyle bilden, jedoch k e i n e subistituierten. Es wird hier das acylierte Hydrazon eben zuerst verseift unter Abspaltung des Säureradikals und dann tritt die Reaktion in normaler Weise unter Bildung eines gewöhnlichen Formazylderivates ein, wie z. B.





Dieses bemerkenswerte Verhalten der von sekundären Hydrazinbasen abgeleiteten Hydrazone führt natürlich zu der Annahme, dass der Imidwasserstoff der Hydrazone bei der Bildung der Formazylverbindungen doch vielleicht in irgend einer Weise beteiligt sein möchte und gibt zu Bedenken Anlass, ob nicht trotz der bisher beobachteten Thatsachen die Stellung dieses Wasserstoffatomes möglicher Weise eine andere ist, als bisher angenommen wurde.

Um diesen Widerspruch aufzuklären und eventuell die Stellung des betreffenden Wasserstoffatomes zu ermitteln, unternahm ich es, die von Herrn Prof. v. Pechmann zu dem Zwecke bereits begonnenen Versuche auf dessen Veranlassung fortzusetzen.

Die Resultate dieser Untersuchung sind in den folgenden Zeilen enthalten, in denen ich des Zusammenhanges wegen in Kürze das Ergebnis der von v. Pechmann gemachten Beobachtungen mit anführen werde.

Die Untersuchung erstreckte sich

1. auf das Verhalten der gemischten Formazylverbindungen;
2. auf die Oxydation der Formazylderivate.

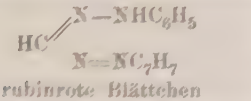
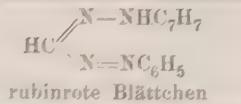
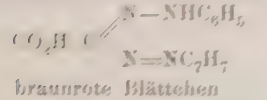
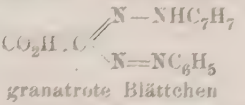
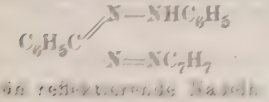
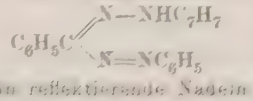
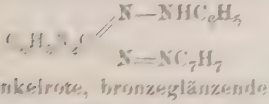
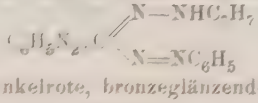
Erster Abschnitt.

Über gemischte Formazylverbindungen.

Theoretischer Teil.

Von der Erwägung ausgehend, dass am zweckmässigsten durch Spaltung gemischter Formazylverbindungen, also solcher, welche an Azo- und Hydrazonrest verschiedene Radikale gebunden enthalten, und aus der Natur der zu erhaltenden Spaltungsprodukte Aufschluss über die Stellung des Imidwasserstoffes erhalten werden könne, wurden diese zum Ausgangspunkt der Untersuchung gewählt. Das Ergebnis derselben berechtigte nun zwar weder zu einer Änderung der bisherigen Konstitutionsformel der Formazyle, noch gab es Aufklärung über das erwähnte Verhalten der Hydrazone sekundärer Hydrazine. Als positives Resultat ergaben die Versuche u. a., dass die gemischten Formazylverbindungen eigentümliche Tautomerieerscheinungen zeigen, insofern als Körper, welche ihrer Bildungsweise nach verschieden und isomer sein sollten, ihrem Verhalten nach identisch sind, und dass anderseits scheinbar homogene Körper Spaltungsprodukte liefern, als ob sie aus einem Gemenge zweier isomerer Verbindungen bestänlen, — ein Verhalten, welches insbesondere an das ähnliche der gemischten Diazoamidoverbindungen erinnert.

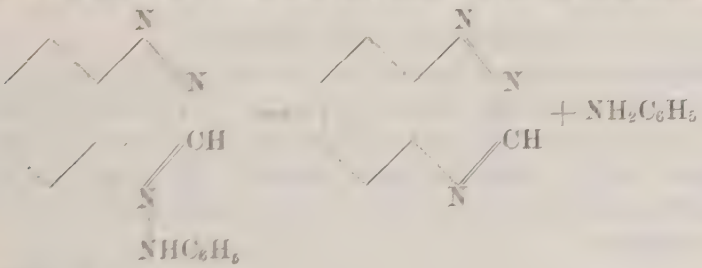
Die folgende Übersicht zeigt die in den Kreis der Untersuchung gezogenen, gemischten Formazylkörper, deren Ähnlichkeit bezw. Identität nicht allein im Schmelzpunkt, sondern auch in anderen physikalischen Eigenschaften zum Ausdruck gelangt.

Formeln	Schmp.	Formeln	Schmp.
 rubinrote Blättchen	116—117°	 rubinrote Blättchen	116—117°
 braunrote Blättchen	164—165°	 granatrote Blättchen	165—166°
 grün reflektierende Nadeln	155.5°	 grün reflektierende Nadeln	155°
 dunkelrote, bronzeglänzende Blättchen	174—175°	 dunkelrote, bronzeglänzende Blättchen	173—174°

Die Spaltung der gemischten Formazylverbindungen geschah in zweierlei Weise, von mir nach einer später näher zu erörternden Methode mittelst Zink und verdünnter Schwefelsäure in Hydrazin und Säurehydrazid, von v. Pechmann durch konz. Mineral-säuren, nach der von Bamberger und Wheelright[1]) zuerst beobachteten Reaktion, in Phentriazin und Aminbase.

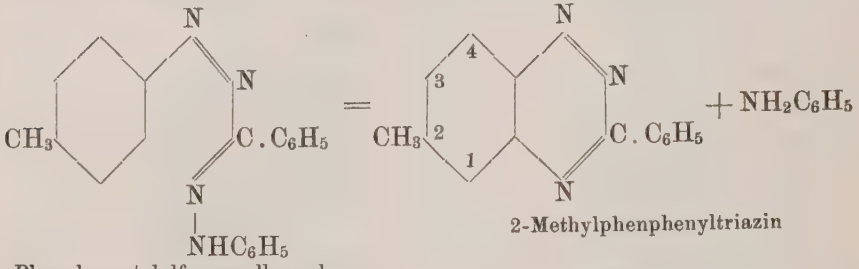
I. Spaltung durch Säuren.

Die Spaltung der Formazylverbindungen durch Säuren tritt, wie genannte Forscher und auch v. Pechmann[2]) zeigten, in leichter Weise ein, wenn man diese Körper in den konzentrierten Mineral-säuren event. unter Erwärmen auflöst. Der dabei stattfindende chemische Vorgang wird durch die folgende Formel veranschaulicht:



1) Ber. 25, 3205.
2) Ber. 27, 1683.

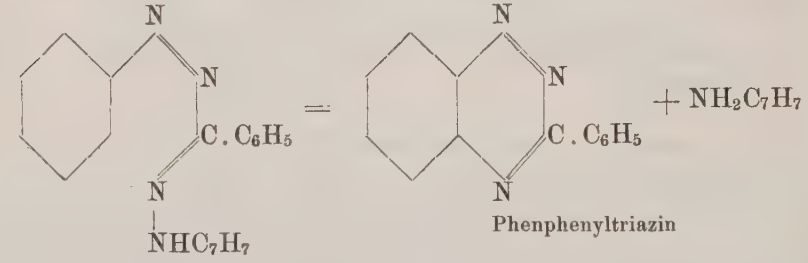
Demzufolge war anzunehmen, aus h-Phenyl-a-p-tolylformazylbenzol bei der gleichen Behandlung ein methyliertes Phenphenyltriazin neben Anilin zu erhalten:



h-Phenyl-a-p-tolylformazylbenzol

2-Methylphenphenyltriazin

während das isomere h-p-Tolyl-a-phenylformazylbenzol dagegen Phenphenyltriazin und p-Toluidin liefern sollte:



h-p-Tolyl-a-phenylformazylbenzol

Phenphenyltriazin

v. Pechmann[1]) zeigte nun, dass dem nicht so ist, und dass merkwürdiger Weise beide Phenyltolylformazylbenzole, also sowohl das aus Benzaldehydphenylhydrazon und Diazotoluol erhaltene, wie auch das aus Benzaldehydtolylhydrazon und Diazobenzol, gleiche Spaltungsprodukte nämlich 2-Methylphenphenyltriazin und Anilin liefern.

Ein Versuch, dieses sonderbare Verhalten zu erklären, wird weiter unten am Schluss des theoretischen Teiles Angabe finden.

II. Spaltung durch Reduktion.

Formazylverbindungen werden, wie Bamberger und de Gruyter[2]) gezeigt haben, unter dem Einfluss schwacher, alkalischer Reduktionsmittel, z. B. von Schwefelammon, gespalten in Aminbasen und Verbindungen, welche sie Amidrazone benannten. So erhielten sie z. B. aus Formazylmethylketon in der besprochenen Weise Anilin und Acetylamidrazon:

1) Ber. 27, 1683.

2) Ber. 26, 2783; cf. de Gruyter, Inaugural-Dissert.

$$CH_3CO.C\begin{cases}N-NHC_6H_5\\N=NC_6H_5\end{cases} + 4H = CH_3CO.C\begin{cases}N-NHC_6H_5\\NH_2\end{cases} + NH_2C_6H_5$$

Es findet bei dieser Reaktion also unter Addition von Wasserstoff an die Azogruppe Spaltung zwischen deren beiden Stickstoffatomen statt. Im Gegensatz zu dieser Spaltungweise, welche man passend als „Azospaltung" bezeichnen könnte, erfolgt die Spaltung der Formazyle bei der Reduktion mit Zink und verdünnter Schwefelsäure zwischen dem Azo- und Hydrazinrest bindenden Kohlenstoffatom und dem Hydrazinstickstoff unter gleichzeitiger Hydrolyse. Es findet also unter diesen Bedingungen normale „Hydrazonspaltung" statt. Als Spaltungsprodukte erhält man alsdann ein symmetrisches Säurehydrazid und ein primäres Hydrazin, Körper, aus denen Formazylverbindungen, wie v. Pechmann[1]) bewies, unter Umständen aufgebaut werden können, so z. B. Formazylbenzol aus s-Formylphenylhydrazin und Phenylhydrazin.

$$R.C\begin{cases}N-NHC_6H_5\\N=NC_6H_5\end{cases} + 2H + H_2O = R.CONH.NHC_6H_5 + NH_2NHC_6H_5$$

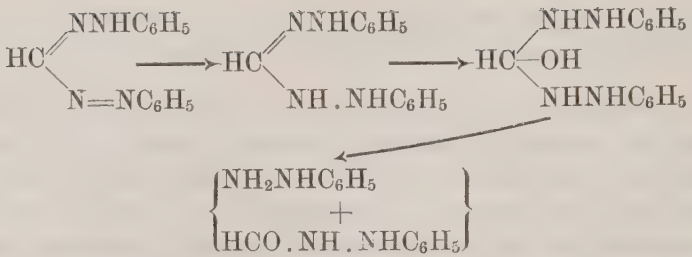
Verwendet man zur Reduktion statt verdünnter Schwefelsäure organische Säuren, z. B. Ameisensäure oder Essigsäure, so wird der Verlauf der Reaktion ein anderer und man erhält statt der besprochenen Spaltungsprodukte andere, wie z. B. aus Acetylformazylwasserstoff Acetanilid.

Der Mechanismus der Hydrazonspaltung, welche an einer Reihe von Formazylverbindungen ausgeführt wurde, ist jedenfalls der, dass zunächst zwei Atome Wasserstoff an die Azogruppe addiert werden. Hierauf findet dann entweder sofort hydrolytische Spaltung statt, entsprechend der folgenden Formel:

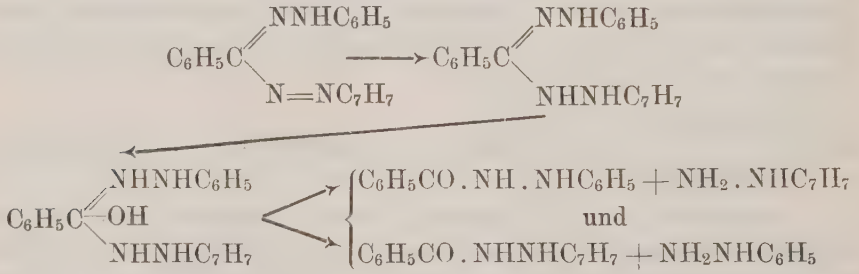
$$\underset{\text{Formazylwasserstoff}}{H.C\begin{cases}N-NHC_6H_5\\N=NC_6H_5\end{cases}} \longrightarrow H.C\begin{cases}N-NHC_6H_5\\NH.NHC_6H_5\end{cases} \longrightarrow \begin{cases}\underset{\text{Phenylhydrazin}}{NH_2.NHC_6H_5}\\ \underset{\text{Formylphenylhydrazin}}{HCO.NH.NHC_6H_5}\end{cases}$$

oder derselben geht eine Anlagerung von Wasser voraus, in analoger Weise wie dies von Wallach[2]) und Bernthsen[3]) für die Spaltung der Amidine durch Wasser oder verdünnte Säure angenommen wurde:

1) Ber. 25, 3179.
2) Ann. d. Chem. 184, 126.
3) Annal. 184, 368; 192, 4.



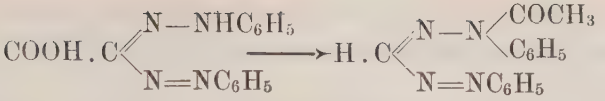
Eine entgiltige Entscheidung dieser Frage wurde nicht versucht, doch kann für diese Annahme vor Allem das Verhalten des h-Phenyl-a-tolylformazylbenzols sprechen. Dieses liefert nämlich bei der Spaltung mit Zink und Schwefelsäure zwei Hydrazide und demnach auch voraussichtlich zwei Hydrazine.



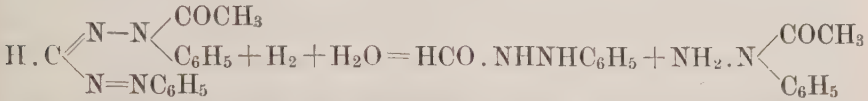
Es entstand also nicht, wie zunächst wohl hätte erwartet werden können, Phenylhydrazin und s-Benzoyl-p-tolylhydrazin, sondern ein Gemenge des letzteren mit s-Benzoylphenylhydrazin. Aus diesem Grunde war es daher auch nicht möglich, in diesem Fall aus der Natur der erhaltenen Spaltungsprodukte auf die Konstitution der angewandten Verbindung zu schliessen. Solches wurde zudem überflüssig durch die Untersuchung der gemischten, acetylierten Formazylverbindungen. Da diese bei der Reduktion nur einerlei Spaltungsprodukte bildeten, so erschienen sie besonders geeignet, die beobachteten Widersprüche und Zweifel an der Konstitution der Formazyle aufzuklären und zu beseitigen. In der That gestattete nun deren Spaltung einen untrüglichen Schluss auf die Stellung des an die Stelle des Imidwasserstoffes getretenen Radikals CH_3CO. und somit auch auf die Konstitution der betreffenden Verbindungen.

Spaltung der gemischten Acetylformazyle.

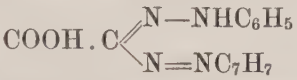
Behandelt man Formazylameisensäure in der Wärme mit Essigsäureanhydrid, so erhält man leicht unter CO_2 Abspaltung das Acetylderivat des Formazylwasserstoffs.



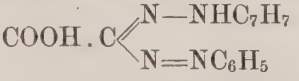
Wird dieses in der erwähnten Weise mit Zink und Schwefelsäure behandelt, so bildet es s-Formylphenylhydrazin und das bisher noch unbekannte as-Acetylphenylhydrazin:



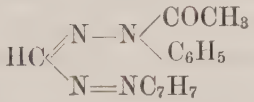
Versucht man aus der homologen Formazylameisensäure wie z. B. aus h-Phenyl-a-p-tolylformazylameisensäure



oder aus der isomeren h-p-Tolyl-a-phenylformazylameisensäure



die entsprechenden Acetylformazylwasserstoffe durch Einwirkung von Essigsäureanhydrid darzustellen, so erhält man in beiden Fällen keine homogenen Reaktionsprodukte, sondern Gemenge zweier Körper, nämlich von orangegelben, prismatischen Krystallen und von hellgelben Nadeln. Diese Verbindungen stellen die beiden isomeren Acetylprodukte dar, und zwar:

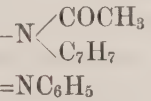


h-Acetylphenyl-a-tolyl-formazylwasserstoff

Prismen

Schmp. 157.5°

und



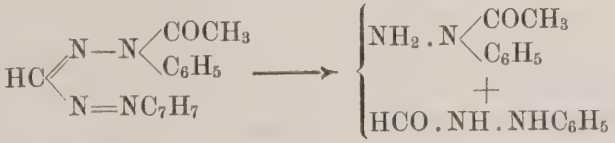
h-Acetyltolyl-a-phenyl-formazylwasserstoff

Nadeln

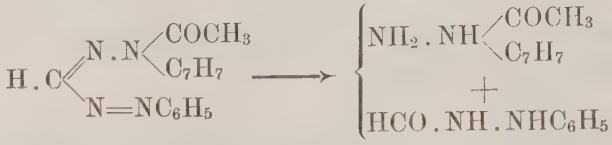
Schmp. 161°

Die Konstitution beider Verbindungen folgt aus den durch die Hydrazonspaltung erhaltenen Produkten.

Die prismatische Acetylverbindung lieferte entsprechend der oben angegebenen Strukturformel bei der Reduktion as-Acetylphenylhydrazin und s-Formyl-p-tolylhydrazin:



Das nadelförmige Acetylprodukt als h-Acetyltolyl-a-phenylformazylwasserstoff bildete dagegen as-Acetyl-p-tolylhydrazin und s-Formylphenylhydrazin:



Werden die beiden isomeren Acetylphenyltolylformazylwasserstoffe mit Alkalien verseift, so erhält man die entsprechenden Phenyltolylformazylwasserstoffe, welche sich, wie die eingangs angeführte Tabelle zeigt, im Aussehen und Schmelzpunkt völlig gleichen. Acetyliert man dieselben wieder durch Erhitzen mit Essigsäureanhydrid und Chlorzink, so bildet eine jede Wasserstoffverbindung abermals ein Gemenge der beiden isomeren Acetylverbindungen, also sowohl Prismen als auch Nadeln. Es verhalten sich somit nicht nur die auf verschiedenen Wegen dargestellten und darum voraussichtlich isomeren gemischten Formazylameisensäuren, sondern auch die aus unstreitig als isomer erwiesenen Acetylderivaten durch Verseifung dargestellten und ihrer Entstehung nach homogenen beiden Phenyltolylformazylwasserstoffe bei der Acetylierung so, als ob sie aus einem Gemenge beider isomeren Verbindungen bestünden.

Die vorstehend mitgeteilten Beobachtungen über die gemischten Formazylkörper finden Analogien im Verhalten einer grösseren Anzahl ihnen auch mehr oder minder in der Struktur ähnlichen Verbindungen, so dass eine kurze Besprechung derselben und ein Vergleich ihrer Eigenschaften mit denen der erwähnten Formazyle wohl am Platze erscheint.

Am längsten bekannt sind die analogen, anormalen Erscheinungen bei den gemischten Diazoamidoverbindungen, deren endgiltige Aufklärung trotz vielfacher Bemühungen seitens verschiedener Forscher bisher noch nicht gelungen ist. Auch bei diesen Verbindungen zeigt sich, dass Körper, welche ihrer Bildungsweise nach verschieden und isomer sein sollten, identisch sind, und dass scheinbar homogene Körper Spaltungsprodukte liefern, als ob sie Gemenge zweier Isomeren wären. So ist das aus Diazobenzol und Bromanilin entstehende Diazobenzol-amidobrombenzol $C_6H_5N{=}N{-}NHC_6H_4Br$ identisch mit dem aus Diazobrombenzol und Anilin gebildeten Diazobrombenzol-amidobenzol $C_6H_4BrN{=}N.NHC_6H_5$. Ferner ist

$C_6H_5N{=}N{-}NHC_7H_7$ gleich $C_7H_7N{=}N{-}NHC_6H_5$
Diazobenzol-amidotoluol = Diazotoluol-amidobenzol

und

$C_6H_5N{=}N{-}NHC_6H_4COOH = COOH.C_6H_4N{=}N{-}NHC_6H_5$
Diazobenzol-amidobenzoesäure Diazobenzoesäure-amidobenzol

Ähnlich verhalten sich nach v. Pechmanns Untersuchungen[1]) die gemischten Amidine. Das aus Benz-p-toluid und Anilin dargestellte Benzenylphenylamid-p-tolylimidin gleicht dem aus Benzanilid und p-Toluidin erhaltenen Benzenyl-p-tolyl-amidphenylimidin in seinen physikalischen (auch im Schmelzungspunkt![2]) und chemischen Eigenschaften vollkommen:

$$C_6H_5C\begin{matrix}=NC_7H_7\\ -NHC_6H_5\end{matrix} = C_6H_5.C\begin{matrix}=NC_6H_5\\ -NHC_7H_7\end{matrix}$$

Beide Verbindungen liefern bei der Spaltung mit Säuren die gleichen Spaltungsprodukte, nämlich ein Gemenge von Anilid und Toluid neben Anilin und Toluidin, während nach der Gleichung:

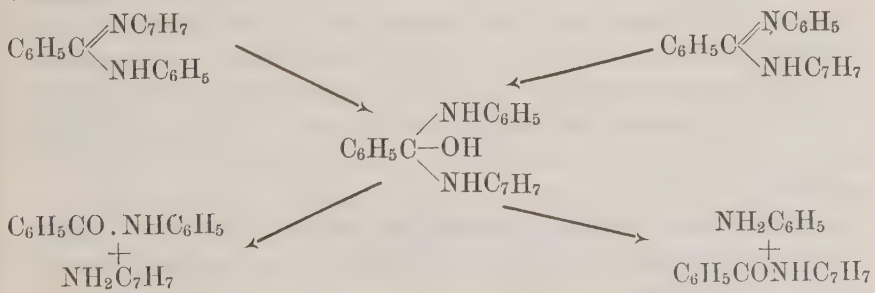
$$C_6H_5C\begin{matrix}=NC_7H_7\\ -NHC_6H_5\end{matrix} + H_2O = C_6H_5CONHC_6H_5 + NH_2C_7H_7$$

Benzenylphenylamid-p-tolylimidin Benzanilid und p-Toluidin, und das isomere Benzenyl-p-tolylamidphenylimidin dagegen:

$$C_6H_5C\begin{matrix}=NC_6H_5\\ -NHC_7H_7\end{matrix} + H_2O = C_6H_5CONHC_7H_7 + NH_2C_6H_5$$

Benztoluid und Anilin liefern sollten.

Wallach und Bernthsen erklärten dieses Verhalten der Amidine durch die Annahme, dass der hydrolytischen Spaltung eine Anlagerung von Wasser vorausgehe, eine Erklärung, welche allerdings die Bildung gleicher Spaltungsprodukte aus den isomeren Verbindungen ohne Annahme einer Umlagerung derselben in einander verständlich macht:



1) Ber. 27, 1699.

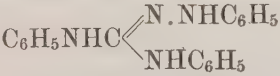
2) Einer Privatmitteilung zufolge.

In ebenso bequemer und nicht gezwungener Weise lässt sich das Verhalten der gemischten Amidine durch Tautomerie ihrer Formeln erklären, welche durch das zwischen den Stickstoffatomen oscillierende Wasserstoffatom bedingt wäre. Die Verbindungen:

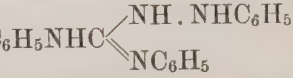
$C_6H_5C{=}NC_7H_7{-}NHC_6H_5$ und $C_6H_5C{=}NC_6H_5NHC_7H_7$

müssten alsdann identisch sein, da die Formeln nur Schwingungsphasen bezeichnen. Diese Möglichkeit wird weiter unten in Hinsicht auf die gemischten Formazyle noch näher diskutiert werden.

Als weiterer Analogiefall lässt sich das von W. Marckwald dargestellte Diphenylanilguanidin anführen. Während nach den Formeln:

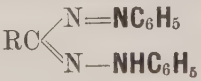


und

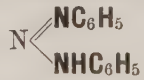


zwei Isomere existieren sollten, erhielt dieser Forscher aus beiden verschiedenen Diphenylthiosemicarbaziden mit Anilin und Bleioxyd nur ein und dasselbe Diphenylanilguanidin.

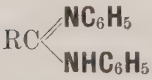
In diesen drei angeführten Fällen kommt eine gewisse Ähnlichkeit in der Struktur der genannten Verbindungen mit der der Formazylkörper zum Ausdruck. In jeder der vier Körperklassen ist nämlich eine C_6H_5N- und eine C_6H_5NH-Gruppe enthalten, wie die folgende Zusammenstellung der verschiedenen Formeln ersehen lässt:



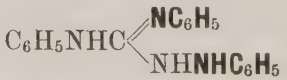
Formazylkörper



Diazoamidobenzol



Amidine



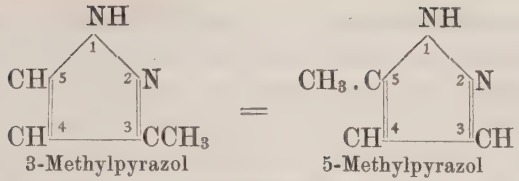
Diphenylanilguanidin

Die Isomerie bezw. Tautomerie ist in diesen Körperklassen durch das Vorhandensein eines Imidwasserstoffatomes bedingt.

Ausser den genannten Körpern weist das Gebiet der organischen Chemie noch zahlreiche Verbindungen auf, welche den gemischten Formazylkörpern, wenn auch nicht wie die ersterwähnten Analoga in der Struktur ähneln, so doch die gleichen chemischen Charaktereigentümlichkeiten zeigen. Es sei hier u. a. noch an Knorrs Methylpyrazole und an die Frage der Orthobisubstitutionsprodukte des Benzols erinnert.

Wie Knorr[1]) kürzlich ausführlich besprochen hat, sind die ihrer Bildungsweise nach als 3 resp. 5 Methylpyrazol zu bezeichnenden Verbindungen identisch.

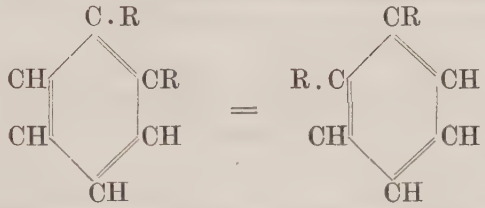
1) Annal. 279, 188.



3-Methylpyrazol 5-Methylpyrazol

Nach einer an diese Beobachtung anknüpfenden, längeren Diskussion über die Konstitution des Pyrazols bezw. Benzols kommt der Verfasser zu der Ansicht, die oben angeführten Formeln der beiden Verbindungen für tautomer zu erklären.

Ähnlich liegen die Verhältnisse beim Benzol. Nach der Kekulé'schen Formel, welche von allen Benzolformeln mit unseren Beobachtungen und Anschauungen am besten harmoniert, sollten zwei isomere o-Biderivate dieses Körpers existieren. Trotz vielfacher Bemühungen ist es jedoch nicht gelungen, derartige isomere Verbindungen zu erhalten. Es wurde im Gegenteil mit Sicherheit die Identität der 1.2 und 1.6 Orthobisubstitutionsprodukte festgestellt,



ohne dass es gelang, eine entgültige Erklärung für diese Erscheinung zu geben.

Die angeführten Beispiele liessen sich leicht noch vermehren, doch genügt der Hinweis auf die erwähnten Verbindungen, um die Parallele mit den gemischten Formazylderivaten zu zeigen.

Eine abschliessende Erklärung für das so merkwürdige Verhalten der gemischten Formazyle und der besprochenen Analoga lässt sich zur Zeit nicht wohl geben.

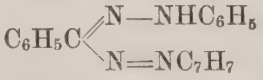
Die mitgeteilten Beobachtungen drängen zunächst zu der principiellen Frage, ob man Körpern, wie den besprochenen, bestimmte „starre Formeln" zuschreiben oder ob man ihr anormales Verhalten durch „bewegliche Formeln" erklären soll.

I. Starre Formeln: Zur Erklärung der beobachteten Thatsachen unter der Annahme, dass den Verbindungen „starre Formeln" zukommen, gibt es nur zwei Möglichkeiten. Man kann die Körper nämlich entweder für isomer oder für identisch halten.

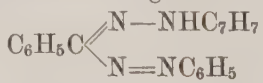
a) Isomerie: Hält man die Verbindungen für isomer, so kann man ihr Verhalten bei den angeführten Spaltungsreaktionen, z. B. das

der Phenyltolylformazylbenzole bei der Hydrazonspaltung, oder auch das der Phenyltolylformazylameisensäure etc. bei der Einwirkung von Essigsäureanhydrid, nur so deuten: die ursprünglich homogenen und isomeren Verbindungen werden unter dem Einfluss von Reagentien entweder ganz oder auch nur zum Teil in einander umgelagert und geben daher Spaltungs- resp. Acetylprodukte, als ob sie aus einem Gemenge der beiden Isomeren bestünden.

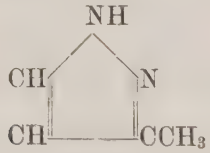
b) Identität: Neigt man dagegen zu der Ansicht, dass die auf verschiedenen Wegen erhaltenen Verbindungen identisch sind, so muss man beiden ein und dieselbe Formel zuerteilen. Es liegen nun aber keine Gründe vor, einer von den zwei in Betracht kommenden Formeln vor der andern irgend einen Vorzug einzuräumen. So ist z. B. bei den Phenyltolylformazylbenzolen die Formel:



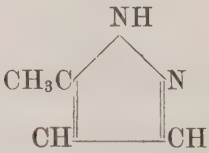
genau so wahrscheinlich wie die folgende:



Ebenso ist es derzeit unmöglich zu entscheiden, ob den erwähnten Methylpyrazolen Knorrs die Formel:



oder die Formel



zuzuschreiben ist.

Aus diesem Grunde ist daher die letztere Annahme — die Identität der Verbindungen bei Zugrundelegung „starrer Formeln“ — abzuweisen.

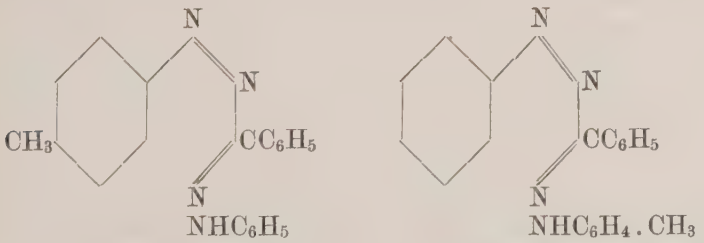
II. Bewegliche Formeln: Die Annahme sog. „beweglicher Formeln“ deckt sich im grossen und ganzen mit der bekannten Hypothese Laars von der Tautomerie.

Die Beweglichkeit oder Tautomerie der Formeln würde bei den besprochenen Verbindungen durch ein oscillierendes Wasserstoffatom bedingt sein. Bei den gemischten Formazylkörpern wäre die Ursache derselben das zwischen den beiden Endstickstoffatomen, welche, wie das Modell zeigt, einander wahrscheinlich räumlich sehr genähert sind, hin- und herschwingende Imidwasserstoffatom. Hierdurch würden natürlich beständig Änderungen in den Bindungsverhältnissen der Atome in der Molekel (Knorrs „fliessende Doppelbindungen“) herbeigeführt werden. Die beiden desmotropen Formen nämlich, z. B.

würden alsdann nur Phasen in der intramolekularen Schwingungsbewegung darstellen, und die nach ihrer Bildungsweise vermeintlich isomeren Körper wären dann in der That identisch, ohne bestimmte Formel. Dass sich in dem Falle beide Verbindungen wie Gemenge zweier Isomeren verhalten werden, ist natürlich leicht ersichtlich.

Eine kräftige Stütze erfährt die letztere Annahme durch das Verhalten der Phenyltolylformazylameisensäuren und -wasserstoffe bei der Acetylierung. Das oscillierende, leicht bewegliche Wasserstoffatom wird hierbei durch das weniger bewegliche Radikal CH_3CO ersetzt, wodurch gewissermassen die jeweiligen Schwingungszustände fixiert werden. Selbstverständlich muss ein derartiger Vorgang die Bildung zweier verschiedener und isomerer Acetylverbindungen zur Folge haben.

Anderseits aber ist hervorzuheben, dass die Bildung von nur einerlei Spaltungsprodukten, nämlich von 2-Methylphenphenyltriazin und Anilin, aus beiden Phenyltolylformazylbenzolen bei der Kondensation durch Säuren der Annahme, dass die Verbindungen tautomer sind, zu widersprechen scheint. Dieser Widerspruch findet vielleicht darin seine Erklärung, dass die Kondensation des h-Phenyl-a-tolylformazylbenzols zum Triazin leichter erfolgt als die der desmotropen Verbindung. Die Ursache einer solchen Erscheinung würde in dem Radikal CH_3 zu suchen sein. Dieses ist nämlich in der erstgenannten Verbindung in dem an der Kondensation direkt beteiligten Benzolkern enthalten und vermag daher eventuell auf den Eintritt der Reaktion in irgend einer Weise fördernd einzuwirken. Im h-Tolyl-a-phenylformazylbenzol enthält der entsprechende Benzolkern kein Radikal, wie die folgenden Formeln erkennen lassen:



h-Phenyl-a-p-tolyl = h-p-Tolyl-a-phenylformazylbenzol

In Übereinstimmung mit dieser Annahme werden ja bekanntlich die Homologen des Benzols leichter im Ring substituiert als das Benzol selbst.

Aus diesen Gründen ist es nicht ausgeschlossen, dass die beiden Phenyltolylformazylbenzole, auch wenn sie identisch sind, unter andern Bedingungen als sie v. Pechmann bei seinen Versuchen eingehalten hat, Gemenge zweier Triazine und zweier Aminbasen liefern.

Nach diesen Überlegungen scheint es berechtigt zu sein, die ihrer Entstehung nach verschiedenen, im Verhalten aber so ähnlichen gemischten Formazylverbindungen — dasselbe gilt von den erwähnten Analogiefällen in andern Gruppen — in Übereinstimmung mit der Laar'schen Hypothese von der Existenz tautomerer Substanzen als identisch und nicht als isomer zu betrachten.

Experimenteller Teil.

Versuche zur Darstellung von Formazylen aus von sekundären Hydrazinen abgeleiteten Hydrazonen.

1. Benzyliden-methylphenylhydrazon und p-Diazotoluol[1]).

1 g Hydrazon wurde in der nötigen Menge Alkohol gelöst, die Lösung mit 15 g 16proc. alkoholischer Kalilauge versetzt und unter Kühlung eine konzentrierte Lösung von Diazotoluolchlorid aus 0,5 g Toluidin zugefügt. Eine merkliche Veränderung der Mischung (Farbbildung) konnte auch nach längerer Zeit nicht beobachtet werden. Nach mehreren Stunden trat Bräunung unter Zersetzung des Diazosalzes auf. Das angewandte Hydrazon wurde aus dem Gemisch durch Wasserzusatz abgeschieden und fast quantitativ wieder gewonnen.

2. Phenylglyoxylsäure-methylphenylhydrazon und p-Diazotoluol.

1,25 g Hydrazon wurden unter Zusatz der nötigen Menge Soda in Wasser gelöst und nach weiterem Zusatz überschüssigen Alkalis unter Kühlung mit einer aus 0,5 g Toluidin bereiteten Diazolösung vermischt. Auch hier fand keine Abscheidung einer Formazylverbindung, selbst nach längerem Stehen, statt. Durch Ansäuern mit verdünnter Schwefelsäure wurde das Hydrazon unverändert zurückgewonnen.

3. Phenylglyoxylsäure-benzoylphenylhydrazon und p-Diazotoluol.

Darstellung des Hydrazons: Das oben genannte Hydrazon, welches bisher noch nicht dargestellt wurde, ist in folgender Weise erhalten worden.

1) Es wurde bei diesen Versuchen dem p-Diazotoluol seiner grösseren Beständigkeit wegen vor Diazobenzol der Vorzug gegeben.

Zu einer Lösung von 5 g Phenylglyoxylsäure in 250 g Wasser wurde in der Kälte eine Lösung von 5 g as-Benzoylphenylhydrazin (nach Widmanns[1]) Vorschrift bereitet) in 5 g Salzsäure und 150 g Wasser unter Umrühren gegossen. Die nach kurzer Zeit beginnende Abscheidung des neuen Hydrazons war nach zweistündigem Stehen beendet. Dasselbe wurde abgesaugt und nach dem Auswaschen mit Wasser aus Alkohol umkrystallisiert. Der neue Körper bildet hellgelbe Prismen, welche bei 145° schmelzen und in Alkohol, Aceton, Eisessig und Chloroform leicht, in Äther, Ligroin und Benzol dagegen schwer löslich sind. Er gibt die Bülow'sche Reaktion.

Die Analysen des aus Alkohol umkrystallisierten Präparates gaben auf die Formel $C_{21}H_{16}N_2O_3$ stimmende Zahlen.

I. 0,3156 g Substanz gaben 24,1 ccm Stickstoff bei 13° und 717,4 mm Druck bei 0°.

II. 0,30515 g Substanz gaben 22,7 ccm Stickstoff bei 18,4° und 718 mm Druck bei 17°.

Berechnet für $C_{21}H_{16}N_2O_3$:	Gefunden: I.	II.
N 8,14 %	8,64 %	8,09 %

Einwirkung von Diazotoluol: 5,5 g (1 Mol.) des Hydrazons wurden unter Zusatz der entsprechenden Menge Soda in der 20fachen Menge Wasser gelöst, der Lösung weitere 10 g Soda und unter Eiskühlung eine Diazotoluollösung aus 1,75 (1 Mol.) Toluidin zugefügt. Da eine merkliche Veränderung der Mischung auch nach einiger Zeit nicht beobachtet werden konnte, so wurde dieselbe in zwei Hälften geteilt und zur einen Hälfte ein grosser Überschuss sehr konzentrierter Natronlauge zugefügt. Diese Portion begann nun schon nach kurzer Zeit ein rotes Reaktionsprodukt abzuscheiden. Dieses wurde nach 2—3 Stunden abgesaugt und zur Reinigung aus Aceton mehrfach umkrystallisiert. Es zeigte alsdann den Schmelzpunkt und die übrigen charakteristischen Eigenschaften des Tolylformazylbenzols und wurde demgemäss als solches identifiziert. Aus dem alkalischen Filtrat konnte durch Eindampfen und Ansäuern Benzoesäure abgeschieden werden, welche aus Wasser umkrystallisiert durch den Schmelzpunkt, Sublimationsfähigkeit etc. erkannt wurde.

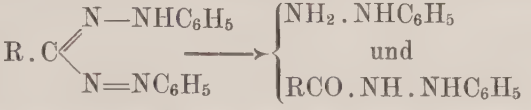
Die nicht mit Alkali versetzte andere Hälfte der Mischung blieb nach längerem Stehen unverändert. Farbstoff resp. Formazylbildung trat nicht ein. Durch Säurezusatz wurde daraus das angewandte Hydrazon unverändert wieder gewonnen.

1) Ber. 26, 945; Ref. 816.

Die Bildung eines Formazylderivates in dem mit Alkali versetzten Teil der Mischung ist durch vorherige Verseifung des benzoylierten Hydrazons zu erklären. Das acylierte Hydrazon war als solches auch in diesem Fall nicht befähigt, mit Diazosalz unter Formazylbildung zu reagieren.

Spaltung der Formazylverbindungen durch Reduktion.

Wie bereits im theoretischen Teil dieses Abschnittes näher angegeben wurde, werden Formazylkörper bei Behandlung mit Zink und verdünnter Schwefelsäure in ihre Komponenten, nämlich in ein primäres Hydrazin und ein symmetrisches Säurehydrazid, gespalten:



Dass der Verlauf der Reaktion bei allen Formazylen der nämliche ist, wurde durch eine Reihe von mit verschiedenen Verbindungen dieser Körperklasse ausgeführten Versuchen festgestellt.

1. Spaltung des Formazylwasserstoffs.

Dieselbe wurde nach dem für Acetylformazylwasserstoff im folgenden Absatz näher beschriebenen Verfahren unter Anwendung von 5 g Substanz ausgeführt mit der Modifikation, dass statt 40 g 50 g verdünnter Schwefelsäure zur Anwendung gelangten. Der sauren Flüssigkeit konnte durch mehrmaliges Ausätheru

s-Formylphenylhydrazin

$HCO.NH.NHC_6H_5$

entzogen werden. Dasselbe wurde durch den Schmelzpunkt (145°) wie auch durch seine übrigen charakteristischen Reaktionen identifiziert. Aus der ausgeätherten sauren Flüssigkeit konnte nach Zusatz von überschüssigem Alkali durch Schütteln mit Äther neben anderen Produkten Phenylhydrazin erhalten werden, dessen Gegenwart nur qualitativ durch Fehling'sche Lösung nachgewiesen wurde.

2. Spaltung des Acetylformazylwasserstoffes.

Die Acetylverbindung wurde nach der von v. Pechmann angegebenen Methode[1]) aus Formazylameisensäure dargestellt. Es bewährte sich zur Erzielung einer besseren Ausbeute als zweckmässig, zur Zeit nicht mehr als 5 g der Säure zu acetylieren. Falls das rohe

1) Ber. 25, 3187.

Acetylprodukt zuvor sorgfältig mit verdünnter Sodalösung und schliess lich mit Wasser ausgewaschen wird, genügt eine einmalige Krystallisation desselben aus Aceton oder Alkohol, um es zur Weiterverarbeitung benutzen zu können. 45 g reiner Formazylameisensäure lieferten im günstigsten Fall eine Ausbeute von 20 g Acetylformazylwasserstoff.

Zur Reduktion wurden je 5 g fein verriebener Acetylverbindung mit 40 g Alkohol und 15 g Zinkstaub versetzt und dieser Mischung zunächst unter Kühlung mit kaltem Wasser in kleinen Portionen 40 g 10 proc. Schwefelsäure zugefügt mit der Vorsicht, dass eine erneute Zugabe von Säure erst dann erfolgte, wenn Tropäolinpapier von der Flüssigkeit nur mehr schwach violett gefärbt wurde. War im Verlauf von etwa 20—25 Minuten alle Säure eingetragen, so wurde aufgehört zu kühlen, und nach weiteren 10 Minuten, sobald alle gelben Partikelchen verschwunden waren, auf dem Wasserbade gelinde erwärmt, bis die Lösung dauernd farblos erschien — es findet nämlich zunächst beim Erwärmen von der Oberfläche her immer wieder eine Rotfärbung[1]) der Flüssigkeit statt, — jetzt wird heiss vom Zinkstaub getrennt, das saure Filtrat mit Wasser versetzt und zehnmal mit Äther ausgeschüttelt. Die vereinigten ätherischen Auszüge, mit Chlorcalcium kurze Zeit getrocknet, hinterlassen dann beim Verdunsten des Alkohols und Äthers einen bald krystallinisch werdenden Rückstand. Dieser wird zunächst auf Thon von der anhaftenden Schmiere befreit und durch Lösen in wenig Benzol und Ausfällen mit Ligroin aus dieser Lösung gereinigt. Krystallisiert man endlich noch aus heissem Wasser um, so erhält man farblose, glänzende Blättchen, welche bei 145° schmelzen und

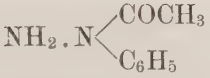
s-Formylphenylhydrazin

darstellen. Dieses bewies der Vergleich mit dem notorischen Präparat. Der erhaltene Körper war löslich in Alkalien und reduzierte Fehling'sche Lösung beim Erwärmen. Durch Kochen mit Salzsäure wurde er zu salzsaurem Phenylhydrazin verseift, welches durch die Fähigkeit, Fehling'sche Lösung in der Kälte zu reduzieren, und durch den Schmelzpunkt des mit Benzaldehyd daraus gebildeten Benzylidenhydrazons (152.5°) erkannt werden konnte. Die Lösung des erhaltenen Hydrazides in concentrierter Schwefelsäure wurde

1) Diese Erscheinung mag wohl auf einer vorübergehenden durch die Luft bedingten Oxydation des zu Anfang in der Flüssigkeit enthaltenen Hydrazonhydrazides, welches erst in der Wärme hydrolitisch gespalten wird, beruhen.

durch Eisenchlorid violettrot gefärbt, eine Reaktion, welche dem aus Ameisensäure und Phenylhydrazin dargestellten Präparat gleichfalls zukommt.

as-Acetylphenylhydrazin (α-Acetphenylhydrazid)



Die ausgeätherte, saure Flüssigkeit wurde mit Natronlauge alkalisch gemacht und abermals zehnmal mit Äther extrahiert. Aus den mit Chlorcalcium getrockneten ätherischen Auszügen wurde nach Verdunsten des Äthers ein braunes, nach Phenylhydrazin riechendes Öl erhalten, aus dem sich nach einiger Zeit die neue Verbindung in farblosen Krystallen abschied. Die Krystallmasse wurde zweckmässig auf ein Filter gebracht, hier durch Waschen mit Äther von anhaftendem Phenylhydrazin und Schmiere befreit und dann aus Benzol-Ligroin umkrystallisiert. In dieser Weise konnten aus 15 g Acetylformazylwasserstoff 4,0 g reines as-Acetylphenylhydrazin gewonnen werden.

Die Analysen der neuen Verbindung ergaben folgende Zahlen:

I. 0,2627 g Substanz gaben 44,4 ccm Stickstoff bei 15° und 718,5 mm Druck bei 5°.

II. 0,22665 g Subst. gaben mit CuO gemischt bei der Verbrennung 0,5249 g CO_2 und 0,1383 g H_2O.

III. 0,2295 g Subst. gaben mit $PbCrO_4$ verbrannt 0,5387 g CO_2 und 0,1422 g H_2O.

Berechnet für $C_8H_{10}N_2O$:		Gefunden: I	II	III
C	64		63,56 %	64,01 %
H	6,67		6,76 %	6,88 %
N	18,66	18,68 %		
O	10,67			
	100			

Das neue Hydrazid bildet, aus Benzol-Ligroin krystallisiert, farblose, glänzende, viereckige Täfelchen, bei langsamer Verdunstung der wässrigen Lösung grosse Prismen vom Schmelzpunkt 125—126°, welche in Alkohol, Benzol, Chloroform und heissem Wasser leicht, in Äther und Ligroin schwer löslich sind. Bei vorsichtigem Erhitzen lässt sich die Verbindung gut sublimieren. Mit Säuren bildet das as-Acetylphenylhydrazin leicht lösliche, zum Teil sogar zerfliessliche

Salze, aus welchem Grunde wohl Widmann die Verbindung nach seinem eleganten Verfahren zur Darstellung asymmetrischer Säurehydrazide nicht erhalten konnte.[1]) In Alkalien ist der Körper unlöslich. Fehling'sche Lösung wird durch die Base erst beim Erwärmen reduziert. Konzentrierte Schwefelsäure und Eisenchlorid rufen keine Farbenerscheinung hervor. Mit Benzaldehyd bildet das Hydrazin das gleiche Benzyliden-acetylphenylhydrazon, welches von Schroeder[2]) durch Acetylierung des Benzylidenphenylhydrazons erhalten wurde. Aus Alkohol umkrystallisiert, bildet dasselbe glänzende Nadeln, Schmp. 122°, welche mit konzentrierter Schwefelsäure und Eisenchlorid nach einiger Zeit Blaufärbung gaben.

Chlorhydrat des as-Acetylphenylhydrazins
$NH_2 . N(COCH_3)C_6H_5 . HCl.$

Zur Darstellung des Chlorides wurde das Hydrazin in absolutem Alkohol gelöst, der Lösung die entsprechende Menge alkoholischer Salzsäure zugesetzt und das gebildete Salz durch Zusatz von Äther aus dieser Lösung abgeschieden. Wenn nötig kann man dasselbe aus Alkohol-Äther umkrystallisieren. Das Chlorid bildet glänzende, federförmig gruppierte, weisse Krystalle vom Schmelzpunkt 192—193°, welche bei vorsichtigem Erhitzen sublimieren. Es ist sehr leicht löslich in Wasser undAlkohol, weniger gut in Aceton und schwer resp. unlöslich in Äther, Ligroin und Benzol. Es enthält keinen Krystallalkohol.

Analyse:

0,1846 g bei 105° getr. Salz gaben 0,1407 AgCl gleich 0,03481 Cl

berechnet für $C_8H_{10}N_2O . HCl$:	gefunden:
Cl 19,03%	18,86%

3. Spaltung des h-Phenyl-a-p-tolylformazylbenzols.

10 g der Verbindung wurden in der oben angegebenen Weise der Behandlung mit Zink und Schwefelsäure unterworfen. Nach beendeter Reduktion wird die Lösung des Reaktionsproduktes vom Zink heiss getrennt, das Filtrat mit Wasser versetzt und bei gelinder Wärme der Alkohol verjagt. Aus dem wässrigen Rückstand scheiden sich beim Erkalten farblose, blättrige Krystalle ab, welche aus einem Gemenge zweier, verschiedener Hydrazide bestehen. Die Trennung der-

1) Einer jüngst veröffentlichten Mitteilung (Ber. 27, 2964) zufolge ist es Widmann nunmehr gelungen, dieses Hydrazid gleichfalls und zwar nach seiner Methode darzustellen.

2) Ber. 17, 2097; cf. Fr. Schmidt, Annal. 252, 304.

selben wurde, wenn auch schwierig, auf Grund ihrer verschiedenen Löslichkeit in Aceton resp. Alkohol in folgender Weise bewerkstelligt: Man nimmt das Krystallgemenge in möglichst wenig siedendem Aceton auf und filtriert gleich nach Erkalten von dem inzwischen abgeschiedenen, schwer löslichen

s-Benzoylphenylhydrazin

ab. Nach vielfachem Umkrystallisieren aus Alkohol zeigte dasselbe den Schmelzpunkt 164—165° (mangels an Material konnte nicht noch einmal umkrystallisiert werden), gab mit konzentrierter Schwefelsäure und Eisenchlorid eine violette Färbung und zeigte auch die übrigen dieser Verbindung zukommenden Eigenschaften (Alkalilöslichkeit etc.)

s-Benzoyl-p-tolylhydrazin

ist in der von der Phenylverbindung abgezogenen Mutterlauge enthalten. Es wurde daraus durch Zusatz von Wasser abgeschieden und zeigte nach wiederholter Krystallisation aus Alkohol denselben Schmelzpunkt und die gleichen Charakteristika, wie ein zum Vergleich aus Benzoylchlorid und p-Tolylhydrazin dargestelltes Präparat. Wie dieses gab es mit konz. Schwefelsäure und Eisenchlorid keine Farbenreaktion.

Das zum Vergleich benützte s-Benzoyl-p-tolylhydrazin wurde, wie die Phenylverbindung in der Weise dargestellt, dass eine gut mit Eis gekühlte, ätherische Lösung des p-Tolylhydrazins (1 Mol.) langsam mit der entsprechenden Menge (2 Mol.) von in Äther gelöstem Benzoylchlorid versetzt wurde. Das sich abscheidende Gemenge von Benzoylhydrazid und salzsaurem Hydrazin trennt man durch Kochen mit Wasser, wäscht das ungelöst bleibende Hydrazid gut mit siedendem Wasser aus, und krystallisiert aus Alkohol um.

Analyse:

0,1381 g Substanz gaben 15,8 ccm Stickstoff bei 18,2° und 719 mm Druck bei 16°.

Berechnet für $C_{14}H_{14}N_2O$:	Gefunden:
N 12,39%	12,48%

Das Hydrazid bildet farblose Nadeln vom Schmelzpunkt 146°, welche in Alkohol, Aceton, Chloroform, Benzol und Eisessig leicht, in Ligroin und Äther aber schwer löslich sind. Von der homologen Phenylverbindung unterscheidet es sich durch die grössere Löslichkeit und besonders dadurch, dass seine Lösung in konzentrierter Schwefelsäure durch Eisenchlorid nicht gefärbt wird.

4. Spaltung der Acetylphenyltolylformazylwasserstoffe.

Die betreffenden Acetylderivate wurden durch Erhitzen der beiden Phenyltolylformazylameisensäuren mit Essigsäureanhydrid erhalten, und zwar entsteht hierbei aus jeder der beiden Säuren ein Gemenge der zwei isomeren Acetylprodukte.

Die Darstellung der beiden Formazylameisensäuren kann sowohl nach der Methode v. Pechmanns aus den Hydrazonen der Mesoxalestersäure, als auch aus Acetessigester resp. Benzolazoacetessigester („Acetylglyoxylsäureesterhydrazon") nach Bambergers Angabe unter Einwirkung der entsprechenden Diazosalze geschehen. Die erstere Darstellungsweise, welche von mir zumeist benutzt wurde, ist jedoch vorzuziehen, da sie rascher zu einem krystallisierenden Präparat führt.

h-Phenyl-a-p-tolylformazylameisensäure.

5 Teile Mesoxalestersäurephenylhydrazon aus Acetondicarbonsäure resp. Oxyisoxazoldicarbonsäureester dargestellt, werden in 200 T. Wasser unter Zugabe von 3 T. Soda gelöst. Nach erfolgter Lösung fügt man weitere 7,5 T. Soda und unter gleichzeitiger Eiskühlung langsam eine aus 2,2 T. p-Toluidin bereitete Diazolösung zu. Unter Kohlensäureentwickelung beginnt sofort die Abscheidung des anfangs hellroten und pulvrigen, bald aber sich zu einem dunklen Harz zusammenballenden Reaktionsproduktes. Nach einigen Stunden wird dieses aus der Reaktionsflüssigkeit herausgenommen und unter kaltem Wasser gut ausgeknetet. Den so erhaltenen rohen Formazylameisensäureester verarbeitet man dann sofort wie folgt auf die freie Säure: Die Lösung des Harzes in der etwa zehnfachen Menge absoluten Alkohols wird mit 12 T. konzentrierter Natronlauge versetzt und einige Minuten lang auf dem Dampfbade erhitzt, bis eine herausgenommene Probe der Flüssigkeit in Wasser sich klar auflöst. Hierauf wird die Lösung in das doppelte Volumen Wasser gegossen und nach dem Erkalten aus dieser Flüssigkeit durch verdünnte Schwefelsäure die rohe Formazylameisensäure als dunkelroter Niederschlag abgeschieden. Zur Reinigung löst man dieselbe unter Zusatz der nötigen Menge Pottasche in viel Wasser auf, trennt von dem in beträchtlichem Masse sich abscheidenden Harze durch Filtration und zersetzt die so erhaltene Lösung des Kalisalzes durch Zusatz von Essigsäure oder Schwefelsäure. War das Rohprodukt sehr stark verunreinigt, so ist es ratsam, diese Manipulation eventuell nochmals zu wiederholen. Schliesslich wird die Säure aus Alkohol oder Aceton umkrystallisiert. Man erhält

dann glänzende, braunrote Blättchen, welche bei 164—165° schmelzen. Die Ausbeute betrug bei Verarbeitung von 40 g Mesoxalestersäurehydrazon 20—25 g reiner Säure.

h-p-Tolyl-a-phenylformazylameisensäure.

Diese Säure wurde in einer der oben beschriebenen analogen Weise aus Mesoxalestersäure-p-tolylhydrazon und Diazobenzol erhalten. In Bezug auf das sonst gleiche Darstellungsverfahren ist zu bemerken, dass sich der Rohester aus der Reaktionsflüssigkeit erst auf Zusatz von Kochsalz abscheidet. Der Schmelzpunkt der aus Aceton umkrystallisierten Säure (granatrote Blättchen) liegt bei 165—166°. Die Ausbeute war auch hier eine schlechte und betrug kaum 35 % der Theorie.

Mesoxalestersäure-p-tolylhydrazon

wurde dem Phenylhydrazinderivat entsprechend aus Oxyisoxazoldicarbonsäureester[1]) und p-Tolylhydrazin dargestellt. Aus Eisessig oder besser aus Alkohol umkrystallisiert, erhält man das Hydrazon in langen, schön goldgelb gefärbten, verfilzten Nadeln, welche bei 139,5° schmelzen. Es gleicht im Aussehen und Verhalten der Phenylverbindung fast völlig und unterscheidet sich von dieser nur merklich durch die bedeutend geringere Löslichkeit seiner Alkalisalze in Wasser.

Das bisher noch nicht bekannte Hydrazon wurde analysiert.

0,2826 g Substanz gaben 28,8 ccm Stickstoff bei 11,6° und 721,5 mm Druck bei 7°.

Berechnet für $C_{12}H_{14}N_2O_4$:	Gefunden:
N 11,2 %	11,48 %.

Acetylierung der Phenyltolylformazylameisensäuren.

Je 5 g h-Phenyl-a-p-tolylformazylameisensäure wurden, mit der fünffachen Menge Essigsäureanhydrid übergossen, auf dem Wasserbade erhitzt. Nach ca. 3 Minuten tritt unter Lösung der Substanz lebhafte Kohlensäureentwicklung ein, die nach 8—10 Minuten unter gleichzeitig erfolgtem Farbenumschlag von rot zu braungelb beendet ist. Jetzt wird gekühlt und in Wasser gegossen, worauf meist nach kurzer Zeit sich das gebildete Acetylprodukt in fester Form abscheidet. Dasselbe wird gründlich mit Wasser, zuletzt mit verdünnter Sodalösung ausgewaschen und aus wenig heissem Aceton oder Alkohol

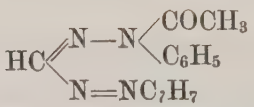
1) Ber. 24, 866.

umkrystallisiert. Das solcher Weise erhaltene Gemenge der beiden Acetylphenyltolylformazylwasserstoffe wurde zur Trennung folgendermassen weiter behandelt: Man löst das aus nadelförmigen und prismatischen Krystallen bestehende Produkt in möglichst wenig heissem Alkohol auf und trennt die beim Erkalten der Lösung sich abscheidenden prismatischen Krystalle, welche durch Krystallisation aus Methylalkohol gereinigt werden können, durch Absaugen von der Mutterlauge. Letztere versetzt man sodann mit Wasser. Das ausfallende Gemenge, welches schon zum grösseren Teil aus dem nadelförmigen Acetylderivat besteht, wird nun zweckmässig nach dem Trocknen vorsichtig mit Äther behandelt, wobei unter Lösung der Nadeln eine weitere Menge ziemlich einheitlicher Prismen zurückbleibt. Durch Verdunsten der ätherischen Lösung und häufige Umkrystallisation des Rückstandes aus Holzgeist lassen sich auch die Nadeln rein isolieren. Die Ausbeuten an beiden Acetylverbindungen waren durch das vielfach wiederholte Umkrystallisieren stark beeinträchtigt. Aus 20 g reiner Säure wurden nur drei Gramm reiner prismatischer und zwei Gramm nadelförmiger Verbindung erhalten.

Die Acetylierung der h-p-Tolyl-a-phenylformazylameisensäure geschah unter Beobachtung der gleichen, oben angeführten Bedingungen. Auch in diesem Falle wurde ein Gemenge der beiden Acetylprodukte erhalten, welches durch fractionierte Krystallisation und Behandlung mit Äther getrennt wurde.

Wie die unten näher erörterte Spaltung mit Zink und Schwefelsäure ergab, war das prismatische Acetylprodukt

h-Acetylphenyl-a-p-tolylformazylwasserstoff



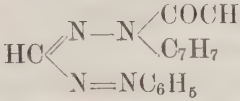
Die Verbindung bildet orangegelbe Prismen, welche nach vielfachem Umkrystallisieren bei 157,5° schmelzen. Sie ist sehr leicht löslich in Benzol, Chloroform und Eisessig, ziemlich gut in Alkohol und Aceton, schwer löslich in Äther und Ligroin, und unlöslich in Wasser. Die Lösung des Körpers in concentrierter Schwefelsäure zeigt eine braune Färbung. Zur Analyse wurde die Substanz häufig aus Alkohol umkrystallisiert. Das Material zu Analyse I ist aus h-Phenyl-a-tolyl-, das zu II aus h-Tolyl-a-phenylformazylameisensäure dargestellt worden.

I. 0,1291 g Substanz gaben 24,1 ccm Stickstoff bei 20,3° und 721,5 mm Druck bei 18°.

II. 0,0684 g Substanz gaben 12,5 ccm Stickstoff bei 16,8° und 721,5 mm Druck bei 17°.

Berechnet für	Gefunden:	
$C_{16}H_{16}N_4O$:	I	II
N 20%	20,2%	20,1%

h-Acetyl-p-tolyl-a-phenylformazylwasserstoff



bildet hellgelbe, mehr oder weniger gekrümmte Nadeln, welche nach häufiger Umkrystallisation aus verdünntem Holzgeist bei 161° schmelzen. Der Körper ist zerfliesslich in Benzol, Chloroform und Eisessig, leicht löslich in Äther, Alkohol und Aceton und schwer löslich in Ligroin. Seine Lösung in konzentrierter Schwefelsäure zeigt die den meisten Formazylverbindungen eigene, intensiv blaue Färbung, welche auf Wasserzusatz violett bis rot wird.

Die Substanz zu Analyse I ist aus h-Phenyl-a-tolyl-, zu II aus h-Tolyl-a-phenylformazylameisensäure erhalten worden.

I. 0,1281 g Substanz gaben 23,8 ccm Stickstoff bei 20° und 721,5 mm Druck bei 18,5°.

II. 0,1536 g Substanz gaben 28 ccm Stickstoff bei 13,3° und 722 mm Druck bei 10°.

Berechnet für	Gefunden:	
$C_{16}H_{16}N_4O$:	I	II
N 20%	20,15%	20,38%

a) Spaltung des h-Acetylphenyl-a-p-tolylformazylwasserstoffs.

Die Reduktion mittelst Zinkstaub und Schwefelsäure wurde nach dem für Acetylformazylwasserstoff an früherer Stelle genau geschilderten Verfahren an Präparaten aus den beiden Säuren ausgeführt und zwar unter Anwendung von je 1,8 g Substanz. Die Spaltungsprodukte waren in beiden Fällen s-Formyl-p-tolylhydrazin und as-Acetylphenylhydrazin, wodurch die Konstitution des prismatischen Acetates zweifellos erwiesen ist.

s-Formyl-p-tolylhydrazin

wurde in folgender Weise aus dem Reaktionsprodukt gewonnen. Nach beendigter Reduktion und Trennung vom überschüssigen Zink wurde nach Zusatz von wenig Wasser zum Filtrat zehnmal mit Äther ausgeschüttelt, die ätherischen Auszüge durch Schütteln mit Chlorcalcium getrocknet und sodann der Äther und Alkohol verdunstet. Der hinterbleibende Rückstand wurde in wenig heissem Wasser aufgenommen, die Lösung filtriert und die beim Erkalten des Filtrates sich abscheidenden Krystalle noch zweimal aus heissem Wasser umkrystallysiert. Man erhält so farblose glänzende Blättchen, welche mit s-Formyl-p-tolylhydrazin zusammen bei 164° schmelzen und auch alle übrigen Eigenschaften dieser Verbindung zeigen. Sie sind löslich in Alkalien und geben mit konzentrierter Schwefelsäure und Eisenchlorid wie dieses keine Färbung. Die Identität des erhaltenen Körpers mit s-Formyl-p-tolylhydrazin wurde noch dadurch erwiesen, dass eine Probe desselben beim Verseifen mit konzentrierter Salzsäure ein Hydrazin lieferte, das mit Benzaldehyd ein in glänzenden Nadeln krystallisierendes Hydrazon bildete, dessen Schmelzpunkt (126—127°) mit dem des notorischen Benzaldehyd-p-tolylhydrazons übereinstimmte. Wie dieses zeigte es gegen Schwefelsäure und Eisenchlorid ein indifferentes Verhalten.

as-Acetylphenylhydrazin

konnte in beiden Fällen, wenn auch nur in winziger Ausbeute, aus den ätherischen Auszügen der alkalisch gemachten Reaktionsflüssigkeit gewonnen werden. Es zeigte das gleiche Aussehen und Verhalten (Schmelzpunkt etc.) wie das aus Acetylformazylwasserstoff gewonnene, oben beschriebene Präparat. Mit Benzaldehyd bildete es ein Hydrazon, dessen Schmelzpunkt (120—121°) mit dem des Benzaldehyd-acetylphenylhydrazon korrespondierte. Dieses gab mit konzentrierter Schwefelsäure und Eisenchlorid wie das durch Acetylierung von Benzaldehydrazon dargestellte Präparat erst nach einiger Zeit eine Blaufärbung.

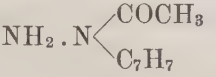
b) Spaltung des h-Acetyl-p-tolyl-a-phenylformazylwasserstoffs.

Die Spaltung dieser Acetylverbindung wurde ebenfalls an Präparaten aus den beiden Säuren ausgeführt. Leider stand zu beiden Versuchen nicht mehr denn je 1 g Substanz zur Verfügung, doch gelang es, die Spaltungsprodukte mit Sicherheit zu isolieren und zu identifizieren. Die Konstitution des nadelförmigen Acetylderivates folgt aus der Bildung von s-Formylhydrazin und as-Acetyl-p-tolylhydrazin.

s-Formylphenylhydrazin

konnte aus den sauren ätherischen Auszügen in der bekannten Weise erhalten werden. Es wurde durch sein physikalisches und chemisches Verhalten mit Bestimmtheit erkannt. Mit Schwefelsäure und Eisenchlorid gab es die auch dem notorischen Präparat eigentümliche violette Färbung.

as-Acetyl-p-tolylhydrazin



wurde dem sauren Reaktionsprodukt nach Übersättigung mit Alkali durch Äther entzogen. Es bildet aus Benzol-Ligroin umkrystallisiert farblose, glänzende Blättchen, welche bei 122° schmelzen. Die gewonnene Menge reichte leider zur Analyse nicht aus. Zur Identifikation wurde das erhaltene Hydrazin mit Benzaldehyd zu Acetylbenzyliden-p-tolylhydrazon (farblose Nadeln aus Alkohol) kondensiert und dieses mit einem aus Benzaldehyd-p-tolylhydrazon durch Acetylierung dargestellten Präparat verglichen. Hierbei stellte sich die Identität beider Körper heraus, sowohl im Schmelzpunkt (132,5°) als auch in den sonstigen Eigenschaften.

Acetylbenzyliden-p-tolylhydrazon.

Die Acetylierung des Benzyliden-p-tolylhydrazons geschah wie folgt: 1 T. Hydrazon wurde mit 2 T. Essigsäureanhydrid und ½ T. entwässertem Natriumacetat 2—3 Stunden lang am Rückflusskühler gekocht. Das Reaktionsprodukt wurde alsdann in Wasser gegossen und das sich abscheidende Acetylprodukt nach sorgfältigem Auswaschen mit Wasser aus Alkohol umkrystallisiert.

Analyse:

0,2855 g Substanz gaben 28,7 ccm Stickstoff bei 11,2° und 722 mm Druck bei 9,5°.

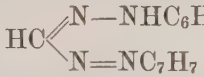
Berechnet für $C_{16}H_{16}N_2O$:	Gefunden:
N 11,11 %	11,35 %

Das neue Hydrazon bildet farblose, glänzende Nadeln, welche bei 132,5° schmelzen. Es ist zerfliesslich in Chloroform, leicht löslich in Äther, Alkohol, Aceton und Eisessig, und unlöslich in Wasser. Durch Eisenchlorid wird seine Lösung in konzentrierter Schwefelsäure nicht gefärbt.

Phenyltolylformazylwasserstoffe.

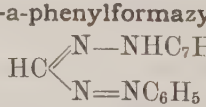
Durch Verseifung der beiden isomeren Acetylderivate erhält man die Phenyltolylformazylwasserstoffe.

h-Phenyl-a-p-tolylformazylwasserstoff



2,2 g des prismatischen Acetates wurden in wenig Alkohol gelöst und unter Zusatz der nötigen Menge Natronlauge durch einmaliges Aufkochen verseift. Das Verseifungsprodukt wird durch Zusatz von Wasser aus der erhaltenen tiefroten Lösung abgeschieden und durch zweimalige Krystallisation aus Alkohol gereinigt. Man erhält so in einer Ausbeute von 1,8 g prächtig rubinrote, schimmernde Blättchen vom Schmelzpunkt 116—117°, welche sich im Verhalten von dem homologen Formazylwasserstoff nicht besonders unterscheiden.

h-p-Tolyl-a-phenylformazylwasserstoff



wurde in analoger Weise aus 1,5 g reiner nadelförmiger Acetylverbindung durch Verseifen mit Natronlauge dargestellt. Er bildet von dem soeben beschriebenen Körper nicht unterscheidbare, rubinrote Blättchen von demselben Schmelzpunkt (116—117°). Ausbeute 1,2 g.

Beim Behandeln mit Essigsäureanhydrid entsteht aus jedem der beiden so erhaltenen Formazylwasserstoffe ein Gemenge der prismatischen und nadelförmigen Acetylprodukte, ein Verhalten, welches dem der gemischten Formazylameisensäure bei der Acetylierung völlig entspricht. Die Acetylierung geschah unter Anwendung von 1,5 g h-Phenyl-a-tolyl- und 1 g h-Tolyl-a-phenylformazylwasserstoff wie folgt:

Die Verbindung löst man unter Zusatz von wenig Chlorzink in der etwa vierfachen Menge Essigsäureanhydrid auf und erhitzt einmal zum Sieden. Das Reaktionsprodukt giesst man in Wasser, wäscht sorgfältig mit Wasser und verdünnter Sodalösung aus und krystallisiert aus Alkohol um. Die Trennung des so erhaltenen Gemenges von Nadeln und Prismen erfolgt in der oben angegebenen Weise durch fraktionierte Krystallisation und Behandlung mit Äther. In beiden Fällen gelang es, die isomeren Acetylverbindungen mit den Schmelzpunkten 157,5° und 161° zu isolieren.

Zweiter Abschnitt.

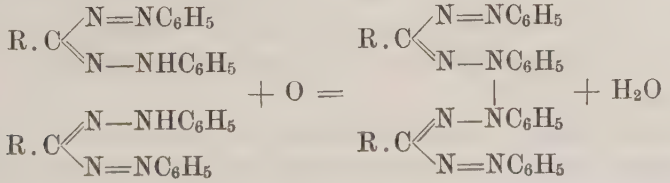
Oxydation der Formazylverbindungen.

Theoretischer Teil.

Während teils durch frühere, von anderer Seite unternommene, teils durch die im ersten Abschnitt der vorliegenden Abhandlung mitgeteilten Versuche die Einwirkung verschiedenartiger Reduktionsmittel auf Formazylverbindungen und die Natur der dabei stattfindenden Spaltungsreaktionen aufgeklärt worden ist, liegen zur Zeit noch keine Arbeiten über die Oxydation von Formazylkörpern vor. Es war naheliegend, auch in dieser Richtung Untersuchungen anzustellen.

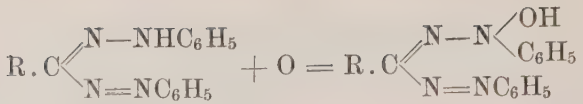
Wenn den Formazylderivaten in der That die eingangs erörterte Konstitution zukommt, so konnte deren Oxydation in zweierlei Weise erfolgen:

In erster Linie war zu erwarten, dass gemäss dem von v. Pechmann[1]) beobachteten Verhalten der Hydrazone gegen oxydierende Agentien (Bülow'sche Reaktion) unter Wegoxydation des Imidwasserstoffes zwei Formazylreste zusammentreten und Körper von folgender Konstitution entstehen würden:



Als zweiter Fall musste dann die Möglichkeit in Betracht gezogen werden, dass die Oxydation der Formazylverbindungen einen Ersatz des Imidowasserstoffes durch die Hydroxylgruppe bedingen konnte:

1) Ber. 26, 1047.



Die nach einer solchen Reaktion entstehenden Verbindungen würden, da sie die Atomgruppierung $-N\langle^{OH}_{C_6H_5}$ enthalten, als Derivate des Phenylhydroxylamins zu betrachten sein. Dieser Körper ist nun bekanntlich sehr unbeständig und wird nach den Untersuchungen von Gattermann[1]), Bamberger[2]) und Wohl[3]) in Gegenwart von Säuren sehr leicht in Amidophenol umgelagert:

Demzufolge war mit ziemlicher Sicherheit von vornherein anzunehmen, dass vielleicht intermediär entstehende Körper von der oben angegebenen Konstitution sich sofort in folgender Weise unter Wanderung des Sauerstoffsatomes vom Stickstoff in die p-Stellung des Phenylrestes umlagern würden:

unter Bildung eines h-p-Oxyphenyl-a-phenylformazylderivates.

Während also im ersten Fall Verbindungen von ganz neuen Eigenschaften entstehen sollten, war, falls die Oxydation der Formazylverbindungen der an zweiter Stelle diskutierten Möglichkeit entsprach, die Bildung stark gefärbter Körper mit phenolartigen Eigenschaften zu erwarten, welche als Formazylderivate das allgemeine Verhalten der bekannten Glieder dieser Gruppe zeigen sollten.

Das Resultat der angestellten Versuche widersprach jedoch überraschender Weise beiden erörterten Vermutungen, und führte zu Oxydationsprodukten, deren Bildung zwar nicht voraussehbar, doch ungezwungen mit der gebräuchlichen Formazylformel in Einklang gebracht werden kann.

Unterwirft man Formazylverbindungen dem Einfluss von Oxydationsmitteln, so gehen dieselben unter Aufnahme von einem Sauerstoffatom in farblose Ammoniumbasen über, deren Salze fast sämtlich durch besondere Krystallisationsfähigkeit ausgezeichnet sind. Wird

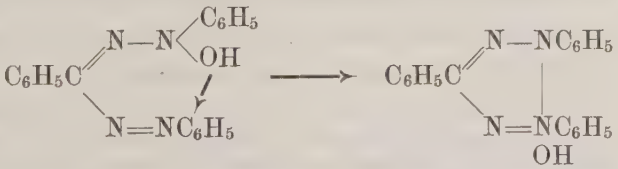
1) Chem. Ztg. 17, 210.
2) Ber. 27, 1349.
3) Ber. 27, 1434.

z. B. Formazylbenzol in methylalkoholischer Lösung mit Quecksilberoxyd behandelt, so erhält man eine farblose resp. durch Verunreinigung hellbraun gefärbte, stark alkalisch reagierende Lösung, welche durch Säuren, wie z. B. Salzsäure, neutralisiert werden kann. Das so erhaltene, in prächtigen Nadeln krystallisierende Chlorid besitzt die Formel $C_{19}H_{15}N_4Cl$. Durch feuchtes Silberoxyd wird daraus die Base wieder in Freiheit gesetzt, der dementsprechend die Formel $C_{19}H_{15}N_4.OH$ zukommt. Diese muss nun zufolge ihrer stark basischen Eigenschaften und ihres allgemeinen Verhaltens, trotzdem sie nur in wässriger Lösung untersucht wurde — bei Versuchen, sie aus derselben zu isolieren, trat Zersetzung ein —, als eine quaternäre Ammoniumbase betrachtet werden. Die Base ist nämlich nicht löslich in Äther, sehr leicht in Wasser und zieht aus der Luft Kohlensäure an unter Bildung des entsprechenden Carbonates. Ihre wässrige, intensiv bitter schmeckende Lösung reagiert stark alkalisch und wird selbst durch schwache Säuren neutralisiert. Aus Metallsalzlösungen fällt sie die entsprechenden Hydroxyde, ebenso aus Lösungen der Erdalkalien. Zinkhydroxyd wird durch einen Überschuss der Base gelöst, während aus Ammoniumsalzen Ammoniak frei gemacht wird.

Dieses Verhalten kann nur dadurch Erklärung finden, dass die neue, durch Oxydation entstandene Verbindung eine quaternäre Ammoniumbase ist.

Ihre Bildung lässt sich so deuten, dass zunächst zwar Oxydation des Imidwasserstoffs der Formazylverbindung stattfindet:

und dass dann eine Umlagerung in der Weise erfolgt, dass die Hydroxylgruppe zum endständigen Stickstoffatom des Azorestes wandert.



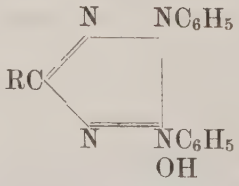
Ein solcher Vorgang kann natürlich nur unter Ringschluss bewirkt werden und hat die Bildung eines fünfwertigen Stickstoffatomes, einer Ammoniumbase zur Folge.

Diese Erklärung findet eine kräftige Stütze darin, dass die unter Ringschluss sich vereinigenden Stickstoffatome einander, wie aus dem Modell leicht ersichtlich ist, räumlich sehr genähert sind. Dass eine

Ringbildung bei der Oxydation der Formazylkörper eintreten muss, geht ferner aus den physikalischen und chemischen Eigenschaften der entstehenden Basen und ihrer Salze hervor.

Würde in den Basen noch eine freie Azogruppe enthalten sein, so müssten dieselben doch aller Voraussicht nach ähnlich den Formazylverbindungen stark gefärbt sein[1]), und ihre Salze könnten nicht die Widerstandsfähigkeit gegen chemische Agentien zeigen, welche sie in der That besitzen. Vielmehr wäre anzunehmen, dass sie, wie diese z. B. durch konzentrierte Mineralsäuren eine Spaltung erleiden sollten, während sie in Wirklichkeit gegen alle konzentrierten Säuren äusserst beständig sind. Mehrstündiges Erhitzen, z. B. des salzsauren Salzes, aus dem oxydierten Formazylwasserstoff (Diphenyltetrazoliumchlorid s. u.) mit rauchender Schwefelsäure auf 150° war ohne merkliche Einwirkung auf dasselbe. Nach ein- bis anderthalbtägigem Erwärmen damit auf 180—200° fand keine Zersetzung, wohl aber Sulfurierung der Phenylgruppen statt. Ebenso beständig ist das erwähnte Salz gegen Kaliumpermanganat, welches in neutraler oder sodalischer Lösung in der Kälte nicht oder nur nach vielstündigem Stehen äusserst langsam entfärbt wird. Eine stärkere Einwirkung desselben auf die Salze findet erst bei längerem Kochen damit statt.

Ein Vergleich der aus allen diesen Gründen für die Oxydationsprodukte der Formazylverbindungen höchst wahrscheinlichen Konstitutionsformel:



mit der Formel des von Bladin entdeckten Tetrazol[2]), welchem nach den Untersuchungen von Andreocci[3]), Widmann[4]), Bamberger und de Gruyter[5]) folgende Struktur zukommt,

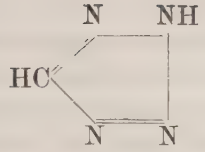
1) In Übereinstimmung mit dieser Annahme steht die Beobachtung, dass, während die übrigen aus verschiedenen Formazylderivaten durch Oxydation dargestellten Basen wie deren aus farblosen Säuren dargestellten Salze farblos sind, die entsprechenden Verbindungen des oxydierten Benzolazoformazyls, also sowohl die Base wie die analogen Salze, stark gefärbt sind.

2) Nova acta Reg. Soc. Sc. Ups. Ser. III, Upsala 1893.

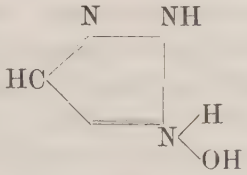
3) Regia Università degli Studi di Roma. Instit. chimico. Richerche esseguite nell' anno scolastico 1890—91. § 469.

4) Ber. 26, 2617.

5) Ber. 26, 2385; de Gruyter, Inaug.-Dissertat.



ergibt, dass dieselben als Abkömmlinge des Tetrazols, resp. eines „Tetrazoliumhydroxydes“

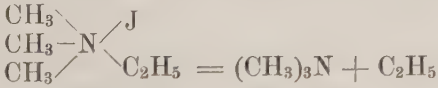


zu betrachten sind. Der oben erwähnte, aus Formazylbenzol erhaltene Körper würde demgemäss als Triphenyltretrazoliumhydroxyd bezw. -chlorid zu bezeichnen sein und das entsprechende Oxydationsprodukt des Formazylwasserstoff als Diphenyltetrazoliumhydroxyd(-chlorid).

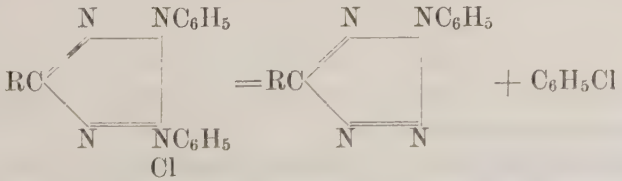
Einen unanfechtbaren, experimentellen Beweis für obige Annahme zu erbringen, gelang nun leider trotz vielfacher und in verschiedener Richtung angestellter Versuche nicht.

Der Nachweis sollte auf folgenden Wegen erbracht werden, nämlich 1. durch Spaltung und 2. durch Abbau der Tetrazoliumsalze zu Tetrazol.

1. Spaltung: Ammoniumbasen oder deren Salze zerfallen bekanntlich beim Erhitzen in ein tertiäres Amin und einen Alkohol bezw. Halogenalkyl z. B. Trimethylaethylammoniumjodid in Trimethylamin und Jodäthyl:



Dementsprechend war möglicherweise durch Abspaltung von Halogenbenzol aus den Tetrazoliumchloriden zu Tetrazolderivaten zu gelangen, wie z. B.



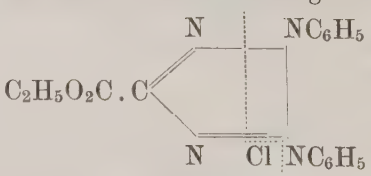
Bedenken, dass die Reaktion in dem gewünschten Sinne verlaufen würde, musste aber von vornherein die von Bladin beobachtete Zer-

setzlichkeit des Phenyltetrazols beim Erhitzen, welche mehr oder minder seinen Derivaten ebenfalls zukommen wird, und vor allem die schon mehrfach beobachtete Thatsache erregen, dass es bisher nicht gelungen war, aus solchen quaternären Basen oder deren Salzen, welche aromatische Radikale enthalten, letztere in Form von Phenolen oder Halogenbenzolen abzuspalten.

Die von mir ausgeführten Versuche lieferten wohl aus diesen Gründen nicht das gewünschte Resultat. Beim Erhitzen verschiedener Tetrazoliumchloride gelang es in keinem Falle, Chlorbenzol abzuspalten, sonderu es fand stets weitergehende Zersetzung der Molekel statt. Dennoch gestattete die Reaktion einen Rückschluss auf die Konstitution der angewandten Tetrazoliumsalze und bildete einen Beweis für dieselbe, da es in den meisten Fällen gelang, aus den Zersetzungsprodukten Azobenzol in verhältnismässig guter Ausbeute zu isolieren. So konnte z. B. bei der trocknen Destillation des Diphenyltetrazoliumchloridcarbonester solches in einer Ausbeute von 50% der Theorie gewonnen werden.

Aus der Bildung von Azobenzol lässt sich mit ziemlicher Gewissheit schliessen, dass die die Phenylgruppen bindenden Stickstoffatome schon in den Tetrazoliumbasen mit einander vereinigt sein müssen, da es unwahrscheinlich ist, dass eine solche Bindung erst während des Erhitzens eintritt. Für letzteres spricht auch besonders, dass aus Formazylverbindungen, z. B. aus dem dem zuletzt erwähnten Esterchlorid entsprechenden Formazylameisensäureester, unter den gleichen Bedingungen nur schwer nachweisbare Spuren von Azobenzol erhalten werden konnten, deren Bildung jedenfalls einer sekundären Reaction (auf spontaner Oxydation während des Erhitzens beruhend) zuzuschreiben ist.

Die Spaltung der Basen bezw. Salze, z. B. des erwähnten Esterchlorides, erfolgt jedenfalls im Sinne des folgenden Schemas:

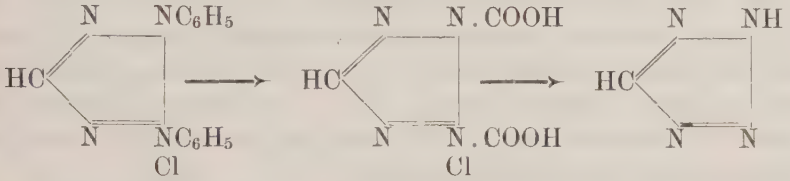


Die bei dieser Reaktion ausserdem entstehenden Produkte wurden nicht weiter untersucht.

Merkwürdiger Weise erfolgt die Azobenzolbildung nur aus solchen Tetrazoliumsalzen, welche am Kohlenstoffatom bewegliche Radikale, z. B. $-CO_2C_2H_5$, $-COOH$, H etc. gebunden halten. Aus solchen,

mit deren Kohlenstoff z. B. ein Phenylrest verbunden ist, z. B. aus Triphenyltetrazoliumchlorid, konnte in keinem Fall Azobenzol beim Erhitzen gewonnen werden. Diese Erscheinung mag vielleicht darauf beruhen, dass der am C gebundene Phenylrest auch auf die zur Azobenzolbildung nötigen Stickstoffatome einen gewissermassen anziehenden Einfluss ausübt und dadurch einen anderweitigen Zerfall der Molekel bedingt.

2. Abbau durch Oxydation: Diphenyltetrazoliumchlorid (aus Formazylwasserstoff) wurde in sodalischer Lösung mit Permanganat in der Hitze behandelt, in der Hoffnung, durch Oxydation der Phenylgruppen und Abspaltung von CO_2 und Salzsäure aus den entstehenden Verbindungen Tetrazol za erhalten.



Der Erfolg dieser Versuche, die sowohl mit dem Chlorid selbst als auch nach Sulfurierung desselben mit rauchender Schwefelsäure (um die Phenylreste durch die Oxydationsmittel leichter angreifbar zu machen) ausgeführt wurden, war ein negativer. Dieses ist vielleicht darauf zurückzuführen, dass durch die Einwirkung des Permanganates während des notwendigen, langandauernden Erhitzens event. zunächst entstehendes Tetrazol gleichfalls zerstört wurde.

Versuche die Phenylreste der Tetrazoliumverbindungen durch Einführung anderer Radikale als der SO_3H-Gruppe z. B. von NH_2 oder OH-Gruppen gegen oxydierende Agentien weniger widerstandsfähig zu machen, mussten aufgegeben werden. Die Synthese der zur Darstellung der entsprechenden Tetrazoliumsalze nötigen Formazylderivate z. B. aus Malonsäure und p-Diazophenol etc. bot nämlich wider Erwarten Schwierigkeiten, auf deren Überwindung verzichtet wurde.

Einige Versuche durch Abspaltung von Kohlensäure aus dem Betaïn der Diphenyltetrazoliumcarbonsäure zu Diphenyltretrazol zu gelangen, werden weiter unten in Kürze Erwähnung finden.

Wenn es nun auch nicht gelang, durch den Versuch die Richtigkeit der für die Tetrazoliumbasen aufgestellten Konstitutionsformel unwiderlegbar zu beweisen, so muss zur Zeit vor allem das allgemeine, so charakteristische Verhalten der neuen Verbindungen für die angeführten Strukturformeln, welche die festgestellten Thatsachen am besten

zu erklären vermögen, entscheidend sein. Der experimentelle Beweis wird sich wahrscheinlich erst dann erbringen lassen, wenn es gelingt, Formazylverbindungen mit aliphatischen Radikalen an beiden Stickstoffatomen darzustellen. Diese werden bei der Oxydation Tetrazoliumderivate liefern, aus denen man wahrscheinlich durch Erhitzen oder durch Oxydation mit Permanganat entweder Halogenalkyl oder die Radikale wird abspalten und so zu Tetrazolderivaten oder freiem Tetrazol wird gelangen können.

Von den zur Gruppe der Tetrazoliumbasen gehörenden Verbindungen wurden die unten angeführten aus den entsprechenden Formazylderivaten durch Oxydation dargestellt. Hierdurch ist erwiesen, dass die Bildung dieser Körper eine allen Formazylen in gleicher Weise zukommende Reaktion ist.

Als Oxydationsmittel fanden zumeist Quecksilberoxyd oder Amylnitrit und Salzsäure in alkoholischer Lösung Verwendung, doch konnte durch Versuche bestätigt werden, dass auch andere und wohl die meisten Oxydationsmittel in saurer oder neutraler Lösung analog auf Formazylkörper einzuwirken vermögen.

Die zwar nur in wässriger Lösung untersuchten, aus den entsprechenden Chloriden mittelst Silberoxyd dargestellten Tetrazoliumhydroxyde zeigen die eingangs erwähnten, stark basischen und charakteristischen Eigenschaften des Triphenyltetrazoliumhydroxydes. Sämtliche dargestellten Basen sind in Äther unlöslich und durch mehr oder minder intensiv bitteren Geschmack ausgezeichnet. Beim Kochen mit Ätzalkalien werden ihre wässrigen Lösungen zersetzt, desgleichen bei der Konzentration im Vakuum.

Die Salze der Basen sind fast ohne Ausnahme dadurch ausgezeichnet, dass sie prächtig und leicht krystallisieren und unter Zersetzung schmelzen. Die farblosen Salze (Chloride, Nitrate etc.) zeigen alle die Eigenschaft, sich am Licht sehr bald und intensiv gelb zu färben. Metalldoppelsalze, z. B. Gold- oder Platinverbindungen, sind von verschiedenen Chloriden dargestellt worden. Ebenso gelang es auch aus einzelnen Jodiden Jodadditionsprodukte zu erhalten. Bemerkenswert ist, dass alle Tetrazoliumsalze schon bei Einwirkung schwacher, insbesondere alkalischer Reduktionsmittel, z. B. von Schwefelammon, sehr leicht unter Rückbildung der entsprechenden Formazylverbindungen reduziert werden.[1]) Gegen konzentrierte Säuren und

1) In Gegenwart von Mineralsäuren findet sonderbarer Weise eine Reduktion der Tetrazoliumsalze zu den entsprechenden Formazylverbindungen nicht oder nur sehr schwierig statt.

oxydierende Mittel zeigten dagegen die untersuchten Salze grosse Widerstandsfähigkeit.

Über die dargestellten Verbindungen sei Folgendes bemerkt:

Triphenyltetrazoliumhydroxyd erhält man in der zu Anfang kurz erwähnten und im experimentellen Teil näher zu erörternden Weise aus Formazylbenzol. Von seinen Salzen, welche je nach den angewandten Lösungsmitteln mit Wasser, Alkohol oder Chloroform krystallisieren, wurden das Chlorid und Bromid näher untersucht.

Diphenyltetrazoliumchloridcarbonester, ein schönes mit Krystallalkohol krystallisierendes Salz, entsteht bei der Oxydation von Formazylameisensäureester in Gegenwart von Salzsäure. Es zeigt eine Reihe charakteristischer Reaktionen.

Beim Erhitzen mit konzentrierter Salzsäure wird es unter Bildung des Chlorides der Diphenyltetrazoliumhydroxydcarbonsäure verseift:

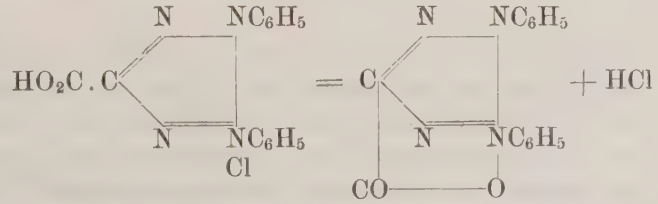
$$C_{16}H_{15}N_4O_2Cl + H_2O = C_{14}H_{11}N_4O_2Cl + C_2H_6O.$$

Diese Verbindung kann auch durch Oxydation von Formazylameisensäure erhalten werden. Beim Kochen mit Alkohol entsteht daraus unter Kohlensäureabspaltung Diphenyltetrazoliumchlorid:

$$C_{14}H_{11}N_4O_2Cl = C_{13}H_{11}N_4Cl + CO_2.$$

Letzteres Salz, identisch mit dem aus Formazylwasserstoff durch Oxydation erhältlichen, lässt sich endlich noch aus dem Diphenyltetrazoliumchloridcarbonester durch Erhitzen mit verdünnter Salzsäure im Einschmelzrohr auf 160—180° darstellen. Diese Bildungsweise schliesst die beiden, eben besprochenen Reaktionen, Verseifung und CO_2 Abspaltung, in sich ein.

Aus dem Chlorid der erwähnten Diphenyltetrazoliumhydroxydcarbonsäure wird beim Kochen mit viel Wasser Salzsäure abgespalten unter Bildung des Lactons der entsprechenden Base, oder vielmehr eines inneren, betaïnartigen Salzes:

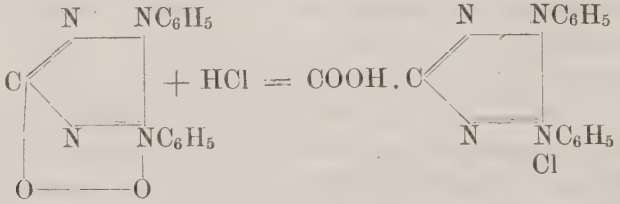


Die gleiche Reaktion tritt ein, wenn man statt des Chlorides das salpetersaure Salz anwendet. — Zur Darstellung des Betaïns geht man zweckmässiger von dem schon erwähnten Esterchlorid aus, welches

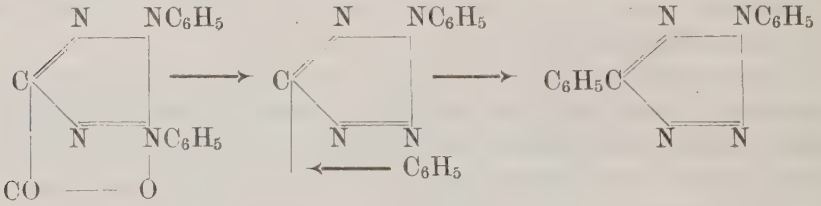
bei der Einwirkung von Natriumcarbonat nach kurzer Zeit, in der Kälte bereits, unter Kohlendioxydentwicklung in jenes übergeht. Die Reaktion verläuft in diesem Fall so, dass zunächst das kohlensaure Salz des Diphenyltetrazoliumhydroxydcarbonester gebildet wird, welches dann unter Verseifung zur entsprechenden Carbonsäure und Abspaltung von Kohlensäure in das Betaïn übergeht. Die folgenden Formeln würden die drei Reaktionsphasen veranschaulichen:

1. $(C_{16}H_{15}N_4ClO_2)2 + Na_2CO_3 = (C_{16}H_{15}N_4O_2)_2CO_3 + 2NaCl$
2. $(C_{16}H_{15}N_4O_2)_2CO_3 + {}_2H_2O = (C_{14}H_{11}N_4O_2)_2CO_3 + {}_2C_2H_6O$
3. $(C_{14}H_{11}N_4O_2)_2CO_3 = C_{14}H_{10}N_4O_2 + H_2CO_3$

Beim Kochen mit Säuren geht das an sich säureunlösliche Betaïn der Diphenyltetrazoliumhydroxydcarbonsäure unter Bildung der betreffenden Salze in Lösung z. B.



In der Absicht durch Abspaltung von Kohlensäure aus dem Betaïn ev. ein durch Umlagerung bezw. Wanderung der Phenylgruppe von Stickstoff zum Kohlenstoffatom entstehendes Diphenyltetrazol zu erhalten,



wurden mehrere Versuche angestellt, welche jedoch ergebnislos verliefen. Beim Erhitzen mit Natronlauge resp. trockenem Natriumalkoholat tritt Zersetzung unter völligem Zerfall der Molekel ein, ebenso beim Erhitzen der Verbindung für sich, unter Bildung von Azobenzol. Beim Kochen mit Alkohol, wodurch eine Kohlensäureabspaltung aus den Salzen der Diphenyltetrazoliumhydroxydcarbonsäure bewirkt werden konnte, wird das Betaïn nur unter Reduktion zu Formazylameisensäure und teilweiser Zersetzung in Lösung übergeführt.

Diphenyltetrazoliumhydroxyd konnte nur in wässriger Lösung erhalten und studiert werden. Von seinen Salzen wurde ausser dem oben erwähnten Chlorid das Jodid und Nitrat und einige Doppelsalze dargestellt.

Benzolazodiphenyltetrazoliumchlorid wurde durch Oxydation des Formazylazobenzols erhalten. Es ist insofern bemerkenswert, als es im Gegensatz zu den besprochenen Chloriden stark gefärbt ist. Die aus dem Clorid durch Silberoxyd dargestellte Base zeigt in Lösung eine braune Farbe. Aus den schon erwähnten Gründen gelang es nicht, aus der wässrigen Lösung das freie Benzolazodiphenyltetrazoliumhydroxyd zu isolieren.

Experimenteller Teil.

I. Derivate des Triphenyltetrazoliumhydroxydes.

Triphenyltetrazoliumhydroxyd und dessen Salze entstehen bei der Oxydation des Formazylbenzols. Die von mir benutzten Darstellungsweisen dieses zuerst von Pinner[1]) aus salzsaurem Benzimidoäther und Phenylhydrazin erhaltenen, später von Wislicenus[2]) und Bamberger[3]) dargestellten Körpers, nach den von v. Pechmann angegebenen Methoden durch Einwirkung von Diazobenzol auf Benzyliden- resp. Phenylglyoxylsäure-phenylhydrazon, mögen hier zunächst mitgeteilt werden. Zur Darstellung kleiner Mengen des Körpers ist die Bildungsweise aus Benzylidenhydrazon vorzuziehen, während zur Gewinnung grösserer Quantitäten die andere Methode besser anwendbar erscheint.

Aus Benzylidenphenylhydrazon stellt man Formazylbenzol folgender Weise dar:

Eine Lösung von 19 g Anilin, 50 g rauchender Salzsäure (sp. Gew. 1,19) in 200 g Alkohol wird mit einer Lösung von 15 g Natriumnitrit in 30 g Wasser diazotiert und mit einer auf 8—10° abgekühlten Lösung von 40 g Benzaldehydrazon in 2000 ccm Alkohol vermischt.

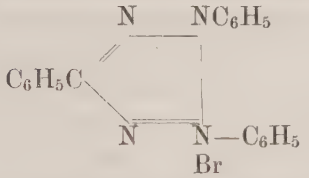
Diese Mischung lässt man unter stetem Rühren zu einer gut gekühlten Lösung von 20 g Natrium in 250 g abs. Alkohol fliessen mit der Vorsicht, dass die Temperatur der Mischung 20—25° nicht übersteigt. Nach zwei- bis dreistündigem Stehen ist die Abscheidung des gebildeten Formazylbenzol, das als roter Satz den Boden bedeckt, beendet. Man giesst nun die Mutterlauge ab, sammelt das Reaktionsprodukt und wäscht dasselbe zunächst mit Alkohol, dann mit Wasser

1) Ber. 17, 182.
2) Ber. 25, 3456.
3) Ber. 27, 158.

und endlich nochmals mit Alkohol gut aus. Zur Reinigung wird dasselbe in warmem Chloroform gelöst, von dem nach einiger Zeit sich etwa abscheidenden Hydrazon abfiltriert, das Filtrat eingeengt und mit heissem Alkohol das Formazylbenzol aus der konzentrierten Lösung abgeschieden. Wenn nötig, kann man dasselbe noch aus Aceton umkrystallisieren. Aus der alkoholischen Mutterlauge des Rohproduktes lässt sich durch Neutralisation mit Essigsäure und Einengen noch eine zweite geringe Menge durch Hydrazon verunreinigtes Formazylbenzol erhalten.

Bei der Darstellung aus Phenylglyoxylsäurehydrazon verfährt man so, dass man 40 g Hydrazon unter Zusatz der nötigen Menge (25 g) Soda in 2 l Wasser löst, die erkaltete Lösung mit weiteren 50 g Soda oder 15—20 g Ätznatron versetzt und nach dem Abkühlen auf etwa 5° mit einer aus 15,5 g Anilin bereiteten Diazolösung. Das sich sofort abscheidende Formazylbenzol wird nach zwei- bis drei Stunden abgesaugt und in der oben geschilderten Weise gereinigt.

Triphenyltetrazoliumbromid



15 g fein verriebenes Formazylbenzol wurden mit der zehnfachen Menge Methylalkohol angeschüttelt und nach Zusatz von 30 g gelbem Quecksilberoxyd auf dem Wasserbad unter Rückfluss so lange erhitzt, bis nach Verlauf von ca. 15—20 Minuten unter Lösung der Formazylverbindung die Farbe in Hellbraun umgeschlagen war. Nun wurde vom Quecksilber und unveränderten Oxyd getrennt, das stark alkalisch reagierende Filtrat mit Wasser versetzt, nach einiger Zeit von abgeschiedenen, harzigen Produkten abfiltriert und nach Neutralisation mit Bromwasserstoffsäure auf dem Dampfbad eingeengt. Das konzentrierte Filtrat mit Thierkohle gekocht und filtriert, scheidet dann beim weiteren Eindampfen den neuen Körper in gelblich weissen Krystallen ab, deren Ausbeute 14 g beträgt. Man krystallisiert diese aus heissem Wasser oder Alkohol um. Aus ersterem Lösungsmittel erhält man das Salz bei langsamer Krystallisation aus entsprechend verdünnter Lösung in gut ausgebildeten, grossen, gelben Prismen, welche $1^1/_2$ Molekel Wasser enthalten. Aus konzentrierter, heisser Lösung fällt

es dagegen in Form eines gelblich weissen Krystallmehles aus, das je nach der Konzentration der angewandten Lösung mehr oder weniger Krystallwasser gebunden enthält. Aus Alkohol krystallisiert man das Bromid am besten so um, dass man es in diesem Lösungsmittel aufnimmt und durch Ätherzusatz wieder abscheidet. Es krystallisiert dann in glänzenden, farblosen Blättchen oder Nadeln, je nach der Menge des zugefügten Äthers, mit einem Molekül Alkohol aus.

Die zahlreichen, ausgeführten Analysen[1]) des Salzes bestätigten obige Formel.

Aus Wasser umkrystallisiert:

1. 1,2706 g langsam aus verdünnter wässriger Lösung krystallisierter Substanz verloren bei 105° 0,0896 g.

Berechnet für $C_{19}H_{15}N_4Br + 1^1/_2$ Mol. H_2O:	Gefunden:
H_2O 6,79 %	6,91 %

2. 0,29 g bei 105° getrockneter Substanz gaben 0,1423 g AgBr = 0,06055 g Br.

3. 0,138 g Subst. bei 105° trocken gaben 18 ccm Stickstoff bei 6,3° und 720 mm Druck bei 2°.

4. 0,1878 g Subst. (wie 2) gaben 0,4138 g CO_2 und 0,0688 g H_2O.

Berechnet für	Gefunden:		
$C_{19}H_{15}N_4Br$:	II.	III.	IV.
C 60,16			60,09 %
H 3,96			4,06 %
N 14,78		15,01 %	
Br 21,1	20,88 %		
100			

Aus Alkohol umkrystallisiert:

5. 0,6691 g Substanz verloren bei 105° 0,0751 g.

6. 0,324 g Substanz aus Alkohol krystallisiert, Exsiccator trocken, gaben 0,1444 g AgBr = 0,06144 g Br.

7. 0,2175 g Substanz (wie 6) gaben 26 ccm N bei 15,1° und 726,5 mm Druck bei 10°.

8. 0,1965 g Substanz (wie 6) gaben 23 ccm Stickstoff bei 12,9° und 728,5 mm Druck bei 11°.

---

1) Um bei der Verbrennung dieses wie überhaupt aller Tetrazoliumsalze stimmende Zahlen zu erhalten, ist es notwendig, die Substanzen mit sehr viel Kupferoxyd, besser noch mit Bleichromat zu mischen und eine lange Kupfer- resp. Silberspirale vorzulegen.

9. 0,1876 g Substanz (wie 6) gaben 0,4069 g CO_2 und 0,0854 g H_2O.

Berechnet für $C_{19}H_{15}N_4Br.C_2H_6O$:		Gefunden:			
C_2H_6O	10,8 %			11,2 %	(Analyse V)
		VI.	VII.	VIII.	IX.
C	59,29				59,15 %
H	4,94				4,94 %
N	13,18		13,34 %	13,23 %	
Br	18,82	18,96 %			
O	3,77				
	100				

Das Bromid ist unschwer löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Äther, Benzol und Ligroin. Es schmilzt unter Zersetzung bei 255°.[1]) Aus der wässrigen Lösung des Salzes wird durch Reduktionsmittel, z. B. Schwefelammon, bei gelindem Erwärmen Formazylbenzol, welches nach der Krystallisation aus Aceton durch seinen Schmelzpunkt etc. identifiziert wurde, zurückerhalten. Reduktionsmittel in stark mineralsaurer Lösung greifen das Salz schwerer an als in alkalischer oder essigsaurer. Recht charakteristisch ist die Einwirkung metallischen Zinks auf die neutrale Lösung desselben. Das Zink, welches man am besten hierzu in Form von Blechstreifen anwendet, überzieht sich nämlich fast augenblicklich mit einem schön roten Überzug von Formazylbenzol. Zinnchlorür oder Quecksilberchlorid erzeugen in der wässrigen Lösung des Bromides weisse Fällungen der entsprechenden Doppelverbindungen. Feuchtes Silberoxyd macht aus dem Bromid die Base frei, deren Eigenschaften unten genauer beschrieben werden. Erhitzen mit Alkalien, z. B. Natronlauge, zersetzt die Verbindung unter Abscheidung roter, harziger Produkte.

Triphenyltetrazoliumchlorid
$C_{19}H_{15}N_4Cl$.

Das chlorwasserstoffsaure Salz ist aus Formazylbenzol entweder durch Oxydation mit Quecksilberoxyd der oben besprochenen Methode analog oder bequemer durch Oxydation mittelst Amylnitrit und Salzsäure, wie folgt, erhalten worden:

1) Die in der Abhandlung angegebenen Schmelzpunkte der verschiedenen Tetrazoliumsalze werden nur bei raschem Erhitzen bei den angegebenen Temperaturen gefunden.

10 g Formazylbenzol (1 Mol.) werden fein verrieben mit der fünffachen Menge absoluten Alkohols, 8 g (2 Mol.) reinem, möglichst frisch fraktionierten Amylnitrit (Sdp. 96°) und unter Kühlung mit kaltem Wasser in kleinen Portionen mit 8 g 22 proc. alkoholischer Salzsäure ($1^1/_2$ Mol.) versetzt. Ist in Verlauf von etwa zwei Stunden alle Salzsäure eingetragen, so ist meist unter Lösung des Formazylbenzols Entfärbung eingetreten, worauf wenige Minuten gelinde erwärmt und so die Reaktion beendet wird. Das Oxydationsprodukt kann nun direkt mit Äther abgeschieden werden, doch empfiehlt es sich um rascher zu einem reinen Präparat zu kommen, mit Wasser zu versetzen und auf dem Wasserbade den Alkohol zu verjagen. Nach dem Erkalten trennt man durch Filtration von abgeschiedenen, harzigen Produkten, entfärbt die Lösung mit Kohle und verdampft das Filtrat zur Trockne. Der zurückbleibende, dann meist farblose Salzrückstand wird aus Alkoholäther umkrystallisiert. Man erhält dann das Chlorid in prachtvollen, farblosen, wawellitartig angeordneten Nadeln, welche, wie das Bromid, Krystallalkohol enthalten. Das Salz schmilzt bei 243°. Es krystallisiert aus Chloroform in seidenglänzenden Nadeln mit Krystallchloroform.

Die Analysen des Salzes bestätigten die Formel $C_{10}H_{15}N_4Cl$.

I. 0,344 g bei 105° getrockneter Substanz gaben 0,1462 g AgCl = 0,03672 g Cl.

II. 0,1708 g Substanz wie 1 gaben 26,1 ccm Stickstoff bei 16,8° und 722 mm Druck bei 15,5°.

Berechnet für $C_{19}H_{15}N_4Cl$:		Gefunden: I.	II.
C	68,16		
H	4,49		
N	16,74		16,85 %
Cl	10,61	10,51 %	
	100		

In seinen Eigenschaften gleicht das Chlorid dem besprochenen Bromid fast vollkommen, nur ist es in Wasser, Alkohol und Aceton bedeutend leichter löslich als dieses. Am Licht färbt sich das Chlorid ebenso wie die anderen, farblosen Salze der Tetrazoliumbasen intensiv gelb.

Die wässrige Lösung des Salzes zeigte ferner folgende Reaktionen.

Kaliumcarbonat in konz. Lösung	nach einiger Zeit krystallinisches Carbonat.
Jodkalium	sofort Fällung des gelben Jodids.
Jod in Jodkalium	sofort Fällung eines zuerst braunen, dann schwarzvioletten Jodadditionsproduktes (aus Alkohol prächtige, dunkelviolette Prismen mit Metallglanz, Schmp. 137,5°).
Kaliumnitrat	zunächst ölige Abscheidung des bald krystallinisch werdenden Nitrates (weisse Prismen aus Wasser).
Natriumnitrat in konz. Lösg.	sofort (aus concentr. Lösung des Salzes) Krystallbrei des farblosen, nadelförmigen Nitrites.
Kaliumsulfat	nach einiger Zeit prismatisches Sulfat (farblos).
Kaliumchromat	nach einiger Zeit gelbes, krystallinisches Chromat.
Kaliumpermanganat	sofort violette Nadeln des Permanganates.
Natriumphosphat	nach einiger Zeit farbloses Phosphat (Prismen).
Pikrinsäure	sofort Fällung des hellgelben, leicht krystallisierenden Pikrates

Chlorplatinat

$(C_{19}H_{15}N_4Cl)_2 . PtCl_4$.

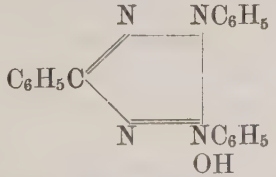
Die wässrige, schwach mit Salzsäure angesäuerte Lösung des Chlorides wird mit einer Lösung von Platinchlorid versetzt, worauf das Platindoppelsalz sich sofort als fleischroter Niedenschlag, der nach dem Trocknen eine gelbrote Färbung annimmt, abscheidet. Aus sehr viel heissem Wasser lässt sich die Verbindung umkrystallisieren. Das Salz schmilzt bei 237° unter Zersetzung und ist in den gewöhnlichen, organischen Solventien so gut wie unlöslich.

Analyse:

0,2884 g der bei 105° getrockneten Substanz gaben 0,0555 g Pt.

Berechnet für $(C_{19}H_{15}N_4Cl)_2 . PtCl_4$	Gefunden:
Pt 19,4%	19,25%

Triphenyltetrazoliumhydroxyd

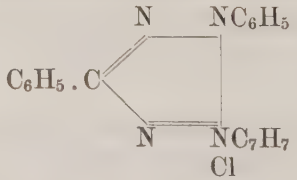


Eine wässrige Lösung der Base lässt sich in bequemer Weise aus dem Chlorid darstellen, wenn man dessen konzentrierte Lösung

mit der entsprechenden Menge Silberoxyd schüttelt und filtriert. Man erhält dann ein chlorfreies, farbloses, stark bitterschmeckendes Filtrat, welches Kurkumapapier intensiv bräunt und durch Säuren neutralisiert werden kann. Die starke Basicität des Triphenyltetrazoliumhydroxydes dokumentiert sich in einer Reihe von Reaktionen, welche seine Lösung zeigt. Es fällt aus Lösungen von Metallsalzen, wie z. B. von Kupfersulfat, Silbernitrat, Eisenchlorid, Hydroxyd bezw. Oxyd aus, desgleichen werden aus den Lösungen von Calcium- resp. Baryumchlorid die Hydroxyde niedergeschlagen. Zinkhydroxyd wird durch einen Überschuss der Base in Lösung gebracht, und Ammoniumsalze unter NH_3 Entwicklung zersetzt. Durch Kohlensäure und andere schwache Säuren wird die Lösung der Base unter Bildung der entsprechenden Salze neutralisiert.

Versuche, das Triphenyltetrazoliumhydroxyd in fester Form zu isolieren, führten leider zu einem negativen Ergebnis, da beim Konzentrieren seiner wässrigen Lösung auf dem Dampfbade, ja schon beim Verdunsten derselben im Vakuum bei einer Temperatur von kaum 30° völlige Zersetzung unter Bildung verharzter, roter Produkte eintrat. Aus letzteren konnte nach Behandeln derselben mit Salzsäure und Auswaschen durch Krystallisation aus Aceton ein roter, dem Formazylbenzol im Aussehen völlig gleichender Körper in geringer Menge erhalten werden. Derselbe zeigte den gleichen Schmelzpunkt wie jenes, gab aber mit konz. Schwefelsäure eine andere Farbenerscheinung (dauernd rotviolett statt braungrün). Zur näheren Untersuchung und Analyse reichte die erhaltene, kleine Quantität nicht aus

Diphenyl-p-tolyltetrazoliumchlorid



Die Darstellung dieses Körpers erfolgte unter Beobachtung der für das Chlorid der homologen Verbindung oben detailierten Bedingungen durch Oxydation von h-Phenyl-a-p-tolylformazylbenzol (aus Benzyliden- resp. Phenylglyoxylsäurephenylhydrazon und p-Diazotoluol)[1]) mit Amylnitrit und Salzsäure.[2]) Das aus der wässrigen Lösung durch Verdampfen erhaltene Rohsalz wurde aus Alkoholäther umkrystallisiert.

1) Ber. 27, 1690.

2) Es ist unentschieden geblieben, ob bei der Oxydation des Phenyltolylformazylbenzols ebenso wie bei der Acetylierung der gemischten Formazylameisensäuren (cf. pag. 17 und 33 dieser Abhandlung) zwei Isomere gebildet werden.

Auf Atherzusatz scheidet es sich aus der alkoholischen Lösung zunächst als Öl ab, welches erst nach langer Zeit krystallinisch erstarrt. Es bildet schwach gelblich gefärbte, eine Molekel alkoholbindende Krystalle von demselben Habitus wie die Triphenylverbindung. Schmelzpunkt 229°. In Alkohol, Aceton und Wasser ist das Salz leicht löslich.

Analysen:

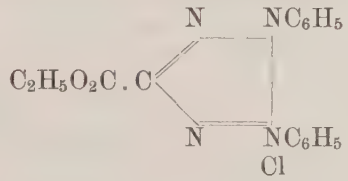
I. 1,774 g lufttrockner Substanz verloren bei 105° 0,2013 g.

II. 0,4097 g bei 105° getr. Substanz gaben 0,1675 g AgCl = 0,04144 g Cl.

Berechnet für $C_{20}H_{17}N_4Cl.C_2H_6O$:	Gefunden: I.
C_2H_6O 11,54%	11,35%
Berechnet für $C_{20}H_{17}N_4Cl$:	Gefunden: II.
Cl 10,19%	10,11%

II. Derivate der Diphenyltetrazoliumhydroxydcarbonsäure.

Diphenyltetrazoliumchloridcarbonester



wurde durch Oxydation von Formazylameisensäureester (nach Bamberger[1]) aus Acetessigester und Diazobenzol) dargestellt. Als Oxydationsmittel gelangte auch in diesem Fall Amylnitrit und Salzsäure zur Anwendung, und zwar wurden auf 100 g (1 Mol.) fein gepulverten Ester, der in der fünffachen Menge absoluten Alkohols suspendiert war, 75—80 g (2 Mol.) Amylnitrit (Sdp. 96°) und 80 g 22½proc. alkoholischer Salzsäure (1½ Mol.) gebraucht. Der Zusatz der Salzsäure erfolgt in kleinen Mengen im Verlauf einiger Stunden unter Kühlung mit kaltem Wasser. Zweckmässig ist es nach erfolgtem Zusatz der ganzen Säuremenge, über Nacht stehen zu lassen. Darauf erwärmt man zur Beendigung der Reaktion und Lösung event. noch vorhandenen Formazylesters wenige Minuten gelinde auf dem Wasserbade und versetzt die erhaltene hellbraune Lösung mit Äther. Es scheidet sich dann das Oxydationsprodukt nach kurzer Zeit in langen, säulenförmigen Krystallen von schwach schmutzig gelber Färbung ab. Zur Reinigung genügt eine ein- oder zweimalige Umkrystallisation

1) Ber. 25, 3201.

aus Alkohol-Äther. Aus 100 g Formazylester wurden 80—90 g Chlorid erhalten.

Die mehrfach wiederholten Analysen entsprachen der oben angeführten Formel:

I. 2,2497 g des lufttrocknen aus Alkohol umkrystallisierten Salzes verloren bei 105° 0,2756 g.

II. 2,6196 g Substanz wie I verloren bei 105° 0,3202 g.

Berechnet für	Gefunden:	
$C_{16}H_{15}N_4\,ClO_2\,.\,C_2H_6O$:	I	II
C_2H_6O 12,22 %	12,25 %	12,22 %

III. 0,5177 g Substanz, bei 105° getrocknet, gaben 0,2235 g AgCl = 0,0553 g Cl.

IV. 0,2737 g Substauz wie III gaben 43 ccm Stickstoff bei 18,5° und 717,5 mm Druck bei 17°.

V. 0,247 g Substanz wie III gaben mit $PbCrO_4$ verbrannt 0,5232 g CO_2 und 0,1025 g H_2O.

Berechnet für	Gefunden:		
$C_{16}H_{15}N_4ClO_2$:	III	IV	V
C 58,1			57,8 %
H 4,54			4,6 %
N 16,94		17,07 %	
Cl 10,74	10,67 %		
O 9,68			
100			

Der neue Körper bildet gut ausgebildete, farblose Krystallnadeln oder Säulen, welche Krystallalkohol enthalten, den sie schon beim Liegen an der Luft unter Verwittern verlieren. Er ist leicht löslich in Wasser, Alkohol, schwieriger in Aceton und unlöslich in Äther, Ligroin und Benzol. Er schmilzt unter Zersetzung bei 195—198°. Neutrale Reduktionsmittel, z. B. Zinkstaub bei Gegenwart von Chlorcalcium (nach Wohl), bilden bei gelindem Erwärmen Formazylameisensäureester vom Schmelzpunkt 117,5° zurück, alkalische Reduktionsmittel wie Schwefelammon führen leicht zu Formazylameisensäure. Beim Kochen mit konzentrierter Salzsäure oder bei kurzem Erhitzen mit Wasser im Rohr auf 105—110° wird die Verbindung leicht unter Bildung des schwer löslichen Chlorides der Diphenyltetrazoliumhydroxydcarbonsäure verseift. Länger dauerndes oder stärkeres (auf 160—180°) Erhitzen mit Wasser oder Salzsäure im Rohr hat unter Verseifung und CO_2-Abspaltung die Bildung von Diphenyltetrazoliumchlorid zur Folge. Beim Versetzen der konzentrierten Lösung des

Esterchlorides mit Natriumcarbonatlösung findet schon in der Kälte Bildung und Abscheidung des Betaïns der Diphenyltetrazoliumhydroxydcarbonsäure statt. Am Licht färbt sich das Salz ebenfalls gelb. Beim Schütteln der konzentrierten Lösung des Esterchlorides mit Silberoxyd wird dasselbe zum grössten Teil unter Bildung des oben erwähnten, schwer löslichen Betaïns verseift. Das erhaltene Filtrat reagiert daher nur wenig alkalisch. Beim Verdunsten desselben erhält man neben verhältnismässig geringen Mengen roter Zersetzungsprodukte die farblosen Krystalle des später noch näher zu besprechenden Betaïns.

Die wässrige Lösung des Esterchlorides zeigte ferner die folgenden Reaktionen:

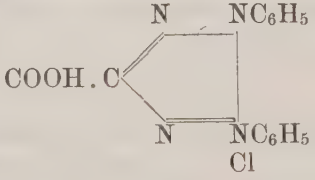
Kaliumbromid	nach einiger Zeit farblose Nadeln des Bromides.
Kaliumjodid	orangefarbene Fällung des Jodides.
Kaliumnitrat	ölige Abscheidung des nach längerer Zeit krystallinisch werdenden Nitrates.
Natriumnitrit	desgleichen wie beim Nitrat.
Natriumsulfat	nach einiger Zeit farblose Prismen des Sulfats.
Kaliumchromat	in wenigen Minuten Fällung des gelben Chromates.
Kaliumpermanganat	sofort Fällung des violetten, nadelförmigen Permanganates.
Natriumphosphat	nach einiger Zeit krystallinisches Phosphat.
Pikrinsäure	sofort hellgelbe Fällung des Pikrates.

Azobenzol aus Diphenyltetrazoliumchloridcarbonester.

10 g des bei 105° getrockneten Esterchlorides wurden mit der ca. 10fachen Menge Seesand gemischt in einer mit Vorlage versehenen Retorte bei einem Druck von etwa 20—30 mm erhitzt. Bei etwa 150° begann unter Bräunung die Zersetzung der Substanz. Bei steigender Temperatur destillierten schwere, braune Dämpfe über, welche sich in der Vorlage zu einem braunroten, beim Erkalten krystallinisch werdenden Öl verdichteten, welches, wie die Untersuchung ergab, aus Azobenzol bestand. Das in der Vorlage verdichtete Reaktionsprodukt wurde der Destillation mit Wasserdampf unterworfen und hierbei in, teils im Kühler, teils in der Vorlage erstarrenden langen, tafeligen, orangegelben Krystallen erhalten. Diese zeigten, aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert, den Schmelzpunkt (68°) und alle

übrigen physikalischen und chemischen Merkmale des Azobenzols. Die Ausbeute betrug 2,5–3 g. Mit voller Sicherheit konnte der erhaltene Körper als solches identifiziert werden durch die Überführung in Hydrazobenzol (Schmelzpunkt 131° aus verdünntem Alkohol) mittelst alkoholischem Schwefelammonium und Umlagerung des erhaltenen Hydrazobenzols durch Kochen mit Salzsäure in Benzidin. Dieses wurde nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol durch seinen Schmelzpunkt (122°) und durch die bekannte Farbenreaktion mit Schwefelkohlenstoff und Bromwasser erkannt.

Diphenyltetrazoliumchloridcarbonsäure



Diese Verbindung lässt sich auf drei verschiedenen Wegen darstellen, nämlich: 1. aus Formazylameisensäure durch Oxydation; 2. aus dem erwähnten Esterchlorid durch Verseifung und 3. aus dem noch zu besprechenden Betaïn der Diphenyltetrazoliumhydroxydcarbonsäure.

1. Aus Formazylameisensäure:

Die aus Formazylameisensäureester durch Verseifung mit Natronlauge dargestellte Säure (1 Mol.) wurde in einer der beschriebenen analogen Weise in alkoholischer Lösung durch Amylnitrit (2 Mol.) und Salzsäure ($1^1/_2$ Mol.) oxydiert. Nach beendeter Reaktion (2—3 Stunden) wird durch Ätherzusatz das gebildete Chlorid vollkommen abgeschieden — die Hauptmenge desselben krystallisiert schon während der Oxydation in weissen Nadeln aus der Lösung aus — und muss aus verdünnter Salzsäure umkrystallisiert werden, da es beim Kochen mit Wasser oder Alkohol Zersetzung erleidet. Die Ausbeute ist fast quantitativ.

2. Aus Diphenyltetrazoliumchloridcarbonester:

Die Verseifung des Esterchlorides geschieht in der Weise, dass man dasselbe in möglichst wenig Wasser auflöst, mit 3—4 Tl. konzentrierter Salzsäure versetzt und etwa 15—20 Minuten lang auf dem Dampfbade erhitzt, bis die Lösung zu einem dicken Brei farbloser Krystallnadeln der Chloridcarbonsäure erstarrt ist. Man saugt dann

ab und kann das Chlorid event. noch aus verdünnter Salzsäure (1 + 3) umkrystallisieren.

3. Aus dem Betaïn:

Kocht man das Betaïn mit der genügenden Menge verdünnter Salzsäure (1 + 3) so lange bis Lösung erfolgt ist, so krystallisiert beim Erkalten das gewünschte Chlorid in farblosen Nadeln aus.

Das zur Analyse benutzte Salz ist aus Formazylameisensäure dargestellt und aus verdünnter Salzsäure umkrystallisiert worden.

0,3602 g bei 105° getrockneter Substanz (Krystallwasser war nicht vorhanden) gaben 0,1695 g AgCl = 0,04193 g Cl.

Berechnet für $C_{14}H_{11}N_4ClO_2$:	Gefunden:
Cl 11,74 %	11,64 %

Das neue Chlorid bildet lange, farblose, prächtig ausgebilde Nadeln (aus verdünnter Salzsäure), welche bei 256—257° unter Zesetzung schmelzen. Es ist charakterisiert durch seine Schwerlöslichkeit in den meisten Lösungsmitteln. Es gleicht im übrigen in seinem Verhalten den bereits besprochenen Salzen. Beim Kochen mit viel Wasser erleidet es Dissociation in Salzsäure und Diphenyltetrazoliumhydroxydcarbonsäure resp. dessen Betaïn. Erhitzt man das Chlorid längere Zeit mit Alkohol, so geht es unter CO_2-Verlust in das Diphenyltetrazoliumchlorid über. Schwefelammon und andere Reduktionsmittel bilden Formazylameisensäure zurück.

Diphenyltetrazoliumnitratcarbonsäure

$C_{14}H_{11}N_4O_2 . NO_3$

wurde sowohl aus Formazylameisensäure durch Oxydation mit Amylnitrit bei Gegenwart von Salpetersäure, als auch durch Erhitzen des Betaïns der Carbonsäure mit 10 % Salpetersäure in analoger Weise, wie oben für das entsprechende Chlorid beschrieben wurde, dargestellt.

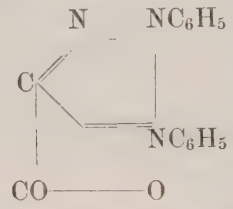
Aus der wässrigen, salpetersauren Lösung krystallisiert das Nitrat in glänzenden, farblosen, tafeligen Krystallen, welche bei 207° schmelzen. Es ist wie das Chlorid schwer löslich in Wasser, Alkohol, Aceton, Äther etc. Wie dieses zersetzt es sich beim Kochen mit viel Wasser in Salpetersäure und das Lacton der Carbonsäure, beim Erhitzen mit Alkohol findet CO_2-Abspaltung statt.

Das zur Analyse angewandte Salz war aus dem Betaïn durch Salpetersäure dargestellt worden. Es enthielt kein Krystallwasser.

0,1848 g Substanz lieferten 36,6 ccm Stickstoff bei 20° und 721 mm Druck bei 18°.

Berechnet für $C_{14}H_{11}N_5O_5$:	Gefunden:
N 21,28 %	21,47 %.

Betaïn der Diphenyltetrazoliumhydroxydcarbonsäure.



Kocht man Diphenyltetrazoliumchloridcarbonsäure oder das entsprechende Nitrat mit der etwa 100fachen Menge Wasser bis Lösung erfolgt ist, so scheiden sich beim Erkalten charakteristische Krystalle ab, welche chlor- resp. salpetersäurefrei sind und das innere Salz der Diphenyltetrazoliumhydroxydcarbonsäure darstellen.

In einfacherer Weise lässt sich diese Verbindung aus dem Esterchlorid erhalten, wenn man die konzentrierte wässrige Lösung desselben (1 Mol.) mit einer konzentrierten Lösung von 1—1½ Mol. Natriumcarbonat versetzt und gelinde wenige Minuten erwärmt. Die schon nach kurzer Zeit unter CO_2-Entwicklung beginnende Abscheidung des neuen Körpers ist nach halb- bis ganztägigem Stehen beendet. Man saugt dann ab und kann event. aus viel heissem Wasser umkrystallisieren. Bei Verarbeitung reinen Esterchlorides genügt es, die Krystalle mit Wasser auszuwaschen. Die Ausbeute beträgt nach letzterer Bildungsweise 85—90 % der Theorie.

Die Resultate der Analysen bestätigten die Formel $C_{14}H_{10}N_4O_2$. Das Material zu Analyse I und II war nach der zuerst angegebenen Methode, das zu III und IV nach der zweiten aus Esterchlorid erhalten worden.

I. 0,2104 g Substanz gaben 41 ccm Stickstoff bei 17,8° und 722,5 mm Druck bei 16°.

II. 0,3193 g Substanz gaben bei der Verbrennung mit Bleichromat 0,7343 g CO_2 und 0,1123 g H_2O.

III. 0,2795 g Substanz gaben 54,8 ccm Stickstoff bei 20° und 723 mm Druck bei 19,5°.

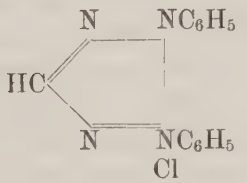
IV. 0,3653 g Substanz gaben mit Bleichromat verbrannt 0,8477 g CO_2 und 0,1343 g H_2O.

Berechnet für $C_{14}H_{10}N_4O_2$:		Gefunden:			
		I	II	III	IV
C 63,16			62,72 %		63,29 %
H 3,76			3,9 %		4,08 %
N 21,05		21,34 %		21,3 %	
O 12,03					
100					

Das Betaïn bildet farblose, oft zu Zwillingen verwachsene, scheinbar rhomboedrische Krystalle, welche bei 161° schmelzen. Es ist sehr schwer löslich in kaltem Wasser, Alkohol, Aceton, Äther und Benzol, leichter in heissem Wasser. Beim Kochen mit verdünnten Säuren geht es unter Lösung in die entsprechenden Salze der Diphenyltetrazoliumhydroxydcarbonsäure über. Beim Kochen mit Natronlauge findet Zersetzung statt. Mit stark verdünnter Natronlauge oder Natriumcarbonatlösung kann es kurze Zeit ohne Zersetzung gekocht werden. In der durch vorsichtiges Erhitzen so erhaltenen Lösung scheint das Natriumsalz der Diphenyltetrazoliumhydroxydcarbonsäure enthalten zu sein. Bei der trocknen Destillation bildet das Lacton reichliche Mengen von Azobenzol. Durch Schwefelammon wird es bei gelindem Erhitzen zu Formazylameisensäure reduziert. Übergiesst man die Verbindung mit Alkohol und fügt dann alkoholisches Kali hinzu, so erhält man in kurzer Zeit eine prachtvoll tief kirschrote Färbung.

III. Derivate des Diphenyltetrazoliumhydroxydes.

Diphenyltetrazoliumchlorid



entsteht 1. durch Oxydation von Formazylwasserstoff, 2. aus der Chloridcarbonsäure und 3. aus dem Diphenyltetrazoliumchloridcarbonester. Von den drei Bildungsweisen ist jedenfalls die sub 3 erwähnte die bequemste und als Darstellungsmethode den beiden anderen entschieden vorzuziehen.

1. Oxydation des Formazylwasserstoff:

Formazylwasserstoff wurde nach der von v. Pechmann angegebenen Methode[1]), welche eine geringfügige Modifikation erhielt, aus Malonsäure und Diazobenzol dargestellt. Während man nach der publizierten Vorschrift auf 1 Mol. Malonsäure 1 Mol. Diazobenzol verwenden soll und so eine Ausbeute von ca. 50 % der Theorie, d. h. aus 100 g Malonsäure etwa nur 100 g Formazylwasserstoff erhält, kann man bei Anwendung der doppelten Menge Diazobenzol (also von zwei statt nur einer Molekel) die Ausbeute ungefähr verdoppeln, wenn man dabei, wie folgt, verfährt: Die essigsaure Lösung der Malonsäure versetzt man zunächst, wie die Vorschrift angiebt, mit 1 Mol. Diazobenzol. Den nach 24stündigem Stehen gebildeten Formazylwasserstoff saugt man ab und versetzt nun das Filtrat abermals mit einer aus $^1/_3$ Mol. Anilin bereiteten Lösung von essigsaurem Diazobenzol. Hierauf lässt man wieder einen Tag lang bei niedriger Temperatur (10°) stehen, filtriert das inzwischen in reichlicher Menge wieder entstandene Reaktionsprodukt ab und verfährt mit dem Filtrat in gleicher Weise noch zweimal unter Anwendung von je $^1/_3$ Mol. Diazosalz, bis man also im Ganzen 2 Mol. desselben auf 1 Mol. Malonsäure verbraucht hat. Die solcherweise erhaltenen ersten drei Portionen Formazylwasserstoff sind ziemlich rein und krystallinisch und können mit einander umkrystallisiert werden. Die letzterhaltene Menge ist wenig verharzt und wird darum zweckmässig allein weiter verarbeitet. Die Reinigung und Umkrystallisation des Rohproduktes geschah im übrigen nach Angabe. Aus 100 g Malonsäure konnten so etwas mehr als 200 g roher Formazylwasserstoff gewonnen werden.

Die Oxydation des Formazylwasserstoff wurde wieder durch Amylnitrit und Salzsäure in alkoholischer Lösung bewirkt unter Einhaltung der an früherer Stelle in den Einzelheiten beschriebenen Bedingungen. Nach Zusatz der berechneten Menge Salzsäure wird die Reaktion durch Erhitzen beendet, die erhaltene braune Lösung des Oxydationsproduktes mit Wasser versetzt, auf dem Wasserbade der Alkohol verjagt und von reichlich abgeschiedenem, braunen Harz durch Filtration getrennt. Die wässrige Lösung entfärbt man durch Kochen mit Kohle, verdampft das Filtrat zur Trockne und löst den farblosen Salzrückstand in Alkohol. Beim Versetzen dieser Lösung mit Äther scheidet sich dann das neue Chlorid in farblosen Nadeln aus. Die Ausbeute beträgt nur 50 % der Theorie.

1) Ber. 25, 3186.

2. Aus dem Chlorid der Diphenyltetrazoliumhydroxydcarbonsäure

erhält man die gewünschte Verbindung durch Kohlensäureabspaltung. Zu dem Zweck wird das Chlorid mit der genügenden Menge absoluten Alkohols unter Rückfluss bis zur erfolgten Lösung gekocht. Die schwach gelbrot gefärbte Lösung entfärbt man mit Kohle und scheidet aus dem Filtrat das Salz in der bekannten Weise mit Äther ab.

3. Aus Diphenyltetrazoliumchloridcarbonester:

10 g Esterchlorid werden mit der etwa dreifachen Menge Wasser oder besser verdünnter Salzsäure im Einschmelzrohr drei Stunden lang auf 160—180° erhitzt. Der schwach gelblich gefärbte Rohrinhalt — das beim Öffnen dem Rohr unter starkem Druck entströmende Gas bestand zur Hauptmenge aus Kohlensäure — wurde mit Kohle entfärbt und auf dem Dampfbade zur Trockne eingedampft. Das hinterbleibende, weisse Salz wird aus Alkohol-Äther umkrystallisiert. Die Ausbeute beträgt 80—85 % der Theorie.

Das Material zu Analyse I ist nach der ersten, zu II nach der zweiten und zu III bis VI nach der dritten Bildungsmethode dargestellt worden. Krystallalkohol war in dem Salz nicht enthalten.

I. 0,4611 g Substanz gaben 0,2582 g AgCl = 0,06388 g Cl.
II. 0,5062 g „ „ 0,2759 g AgCl = 0,06825 g Cl.
III. 0,3358 g „ „ 0,1863 g AgCl = 0,04609 g Cl.
IV. 0,3499 g „ lieferten 68,8 ccm Stickstoff bei 13,5° und 717 mm bei 14°.

V. 0,2508 g Substanz gaben mit Bleichromat verbrannt 0,5517 g CO_2 und 0,1012 g H_2O.

VI. 0,237 g Substanz gaben mit Bleichromat verbrannt 0,5222 g CO_2 und 0,0942 g H_2O.

Berechnet für $C_{13}H_{11}N_4Cl$:		Gefunden:				
		I	II	III	IV	V	VI
C	60,35					59,99 %	60,1 %
H	4,25					4,46 %	4,4 %
N	21,67				21,85 %		
Cl	13,73	13,85 %	13,48 %	13,72 %			
	100						

Diphenyltetrazoliumchlorid ist wie die meisten Salze der Tetrazoliumbasen durch grosse Krystallisationsfähigkeit ausgezeichnet. Es krystallisiert aus Alkohol-Äther in prächtigen, farblosen, meist sternförmig angeordneten Nadeln, welche bei 268° unter Zersetzung

schmelzen. Am Sonnenlicht färbt es sich rasch gelb. Es ist leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aceton, nicht in Äther und Ligroin. In seinen Eigenschaften gleicht es den besprochenen Chloriden. Die alkoholische Lösung des Chlorides wird durch Zusatz von alkoholischer Kalilauge sehr bald prachtvoll kirschrot gefärbt. Bei der Reduktion mit Schwefelammon bildet es Formazylwasserstoff zurück.

Diphenyltetrazoliumhydroxyd

wird in wässriger Lösung erhalten, wenn man die Lösung des Chlorides mit feuchtem Silberoxyd schüttelt. Versuche, die Base in fester Form zu erhalten, verliefen trotz aller Cautelen resultatlos. Die Lösung dieses Ammoniumhydroxydes reagiert stark alkalisch und zeigt die gleichen Reaktionen wie die entsprechende, früher beschriebene Triphenylverbindung, d. h. sie neutralisiert selbst schwache Säuren, fällt die meisten Metallsalze, macht aus Ammoniumsalzen NH_3 frei u. s. f. Die Base ist in Äther unlöslich.

Bei der trocknen Destillation des Chlorides unter den für das Esterchlorid besprochenen Bedingungen erhält man in guter Ausbeute Azobenzol, welches wie oben identifiziert wurde.

Die Lösung des Chlorides zeigte weiter folgende Reaktionen:

Kaliumbromid	keine Fällung.
Kaliumjodid	gelbe Fällung s. u.
Jod in Jodkalium	sofort Fällung eines braunen, schwarzvioletten Jodadditionsproduktes (aus Alkohol braunviolette Blättchen vom Schmelzpunkt 167°).
Kaliumnitrat	sofort Fällung des unten beschriebenen Nitrates.
Natriumnitrit	nach langer Zeit wenige farblose Nadeln des Nitrits.
Natriumsulfat	nach längerer Zeit farblose Prismen des Sulfates.
Kaliumchromat	nach einiger Zeit federförmig gruppierte Nadeln des gelben Chromates.
Natriumphosphat	nach einiger Zeit farbloses, krystallinisches Phosphat.
Kaliumpermanganat	sofort violettroter, nadelförmiger Niederschlag des Permanganates.
Pikrinsäure	sofort gelbe Fällung des Pikrates.

Chlorplatinat

$(C_{13}H_{11}N_4Cl)_2 . PtCl_4$.

0,5 g des Chlorides wurden in Wasser gelöst mit der berechneten Menge Platinchlorid versetzt. Das sich sofort als fleischroter Niederschlag abscheidende, zunächst amorphe Chlorplatinat geht beim Trocknen unter Änderung der Farbe in orangegelb in ein Aggregat feiner, prismatischer Krystalle über. Die Verbindung ist in kaltem Wasser, Alkohol, Benzol, Äther und Aceton so gut wie unlöslich, schwer löslich in siedendem Wasser. Schmelzpunkt 232°.

Analyse:

0,2666 g Substanz (bei 105° trocken) gaben 0,0608 g Pt.

Berechnet für $(C_{13}H_{11}N_4Cl)_2PtCl_4$:	Gefunden:
Pt 22,83 %	22,81 %

Chloraurat

$C_{13}H_{11}N_4Cl . AuCl_3$.

Versetzt man die wässrige, schwach mit Salzsäure angesäuerte Lösung des Diphenyltetrazoliumchlorides mit der nötigen Menge Goldchlorid, so fällt das Doppelsalz sofort als goldgelber Niederschlag aus, der beim Umkrystallisieren aus Alkohol in schönen Prismen erhalten wird, welche bei 209° unter Zersetzung schmelzen. Das keinen Krystallalkohol bindende Salz ist in Äther und kaltem Alkohol schwer, in Wasser und heissem Alkohol leichter löslich.

Analyse:

0,31795 g Substanz gaben 0,112 g Au.

Berechnet für $C_{13}H_{11}N_4Cl . AuCl_3$:	Gefunden:
Au 35,05 %	35,22 %

Jodid

$C_{13}H_{11}N_4J$.

Das Jodid entsteht beim Versetzen der wässrigen Lösung des Chlorides mit einer konzentrierten Jodkaliumlösung als zitronengelber Niederschlag. Es lässt sich aus heissem Wasser umkrystallisieren und wird dann in spiessigen, goldgelben Nadeln vom Schmelzpunkt 237° erhalten. Es ist in Alkohol und Aceton ziemlich leicht löslich, nicht aber in Äther und Ligroin.

Zur Analyse wurde das Salz aus alkoholischer Lösung durch Äther gefällt.

0,3084 g Substanz gaben 0,2059 g AgJ = 0,1113 g J.

Berechnet für $C_{13}H_{11}N_4J$:	Gefunden:
J 36,33 %	36,09 %

Nitrat

$C_{13}H_{11}N_4 . NO_3$.

Dasselbe wurde zuerst beim Versuch, Diphenyltetrazoliumnitratcarbonsäure aus Alkohol umzukrystallisieren, erhalten und dann zum Vergleich aus dem korrespondierenden Chlorid durch Umsetzung mit Kaliumnitrat dargestellt.

Die Gewinnungsmethode aus dem Carbonsäurenitrat durch Kochen mit Alkohol entspricht ganz der analogen, beim Chlorid besprochenen.

Leichter lässt sich das Nitrat erhalten, wenn man eine konzentrierte, wässrige Lösung des Diphenyltetrazoliumchlorides mit einer konzentrierten Salpeterlösung versetzt. Das fast momentan ausfallende, salpetersaure Salz bildet farblose Nadeln, welche sich aus Alkohol-Äther gut umkrystallisieren lassen. Das Nitrat ist in kaltem Wasser, Äther, Ligroin, Chloroform und Benzol schwer löslich, leicht aber in heissem Wasser und Alkohol.

Die Substanz zu Analyse I ist nach der zuerst angeführten, zu II nach der zweiten Darstellungsweise erhalten worden.

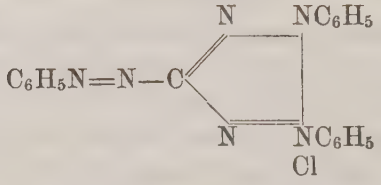
I. 0,2473 g Substanz gaben 56,3 ccm Stickstoff bei 20° und 718 mm Druck bei 18,5°.

II. 0,2246 g Substanz gaben 50,2 ccm Stickstoff bei 18,6° und 721 mm Druck bei 17,5°.

Berechnet für $C_{13}H_{11}N_5O_3$:	Gefunden: I	II
N 24,21 %	24,56 %	24,38 %

IV. Derivate des Benzolazodiphenyltetrazoliumhydroxydes.

Benzolazodiphenyltetrazoliumchlorid



Formazylazobenzol (aus Malonsäure und Diazobenzol) wird nach dem oben in den Einzelheiten geschilderten Verfahren in alkoholischer Lösung mit Amylnitrit und Salzsäure oxydiert. Falls die Salzsäure in entsprechender Verdünnung langsam unter Kühlung zugegeben wird, geht die Formazylverbindung innerhalb einiger Stunden mit brauner Farbe in Lösung. Man beendet die Reaktion durch gelindes

Erwärmen, versetzt mit Wasser, verdampft den Alkohol und reinigt die erhaltene Lösung durch Kochen mit Kohle. Aus dem braunen Filtrat erhält man durch Eindampfen den neuen Körper, der dann mehrfach aus Alkohol-Äther umkrystallisiert wird. Die Ausbeute beträgt nur ca. 30 % der Theorie.

Analyse:

0,2279 g Substanz bei 105° trocken (Krystallalkohol war nicht vorhanden) gaben 0,0887 g AgCl = 0,02194 g Cl.

Berechnet für $C_{19}H_{15}N_6Cl$:	Gefunden:
Cl 9,79 %	9,63 %

Das neue Chlorid bildet braungelbe, schwach violett reflektierende, gut krystallisierende Nadeln, welche bei 249° schmelzen. Es ist leicht löslich in Wasser und Alkohol, schwer löslich in Aceton, Benzol und Chloroform und unlöslich in Äther und Ligroin. In seinem Verhalten unterscheidet es sich von den besprochenen Chloriden nicht merklich. Schwefelammon reduziert das Salz zu Benzolazoformazyl.

Die wässrige Lösung des Chlorides gab die folgenden Reaktionen:

Kaliumbromid	sofort braungelber Niederschlag des Bromides (rotbraune Nadeln aus Wasser).
Kaliumjodid	desgleichen.
Kaliumnitrat	sofort braungelbe Nadeln (Nitrat).
Natriumnitrit	öliges, bald fest werdendes braunes Nitrit.
Natriumsulfat	keine Fällung.
Kaliumchromat	sofort gelbgrünes Chromat (Nadeln).
Pikrinsäure	sofort gelbes, bald braun werdendes Pikrat.

Benzolazodiphenyltetrazoliumhydroxyd

wird in wässriger Lösung erhalten, wenn man die konzentrierte Lösung des Chlorides mit Silberoxyd schüttelt. Die braungelbe Lösung der Base schmeckt stark bitter, reagiert alkalisch und zeigt alle Reaktionen der erwähnten Tetrazoliumhydroxyde. In Äther ist die Verbindung ebenfalls unlöslich.

Physiologische Eigenschaften der Tetrazoliumbasen.

Durch das bereitwillige Entgegenkommen der Farbenfabriken vorm. F. Bayer & Co. in Elberfeld bin ich in den Stand gesetzt, über die physiologische Wirkung des Triphenyltetrazoliumchlorides einige Angaben machen zu können. Herr Dr. med. Hildebrandt, welcher mit dieser Verbindung im physiologischen Laboratorium der Farbenfabriken eine Reihe von Versuchen anstellte, hat die Freundlichkeit gehabt, darüber Folgendes mitzuteilen: „Die auch bei subkutaner Injektion der (neutralisierten) Lösung auftretende, brechenerregende Wirkung liess an eine therapeutische Verwendbarkeit der Substanz denken. Es zeigte sich jedoch, dass die Substanz auch in kleinen Dosen ungünstig auf Herz und Gefässe wirkt (Sinken des Blutdrucks); der Tod tritt unter den Erscheinungen der Herzlähmung ein. Ihre Verwendung am Menschen erscheint daher als nicht ungefährlich."

Inhalt.

Seite

Einleitung 7

Erster Abschnitt: Über gemischte Formazylverbindungen 12

Theoretischer Teil 12

Experimenteller Teil 25

Versuche zur Darstellung von Formazylverbindungen aus von sekundären Hydrazinen abgeleiteten Hydrazonen . 25

Phenylglyoxylsäure-benzoylphenylhydrazon 25

Spaltung der Formazylverbindungen durch Reduktion

1. Spaltung des Formazylwasserstoffes 27

2. Spaltung des Acetylformazylwasserstoffes 27

s-Formylphenylhydrazin 28

as-Acetylphenylhydrazin 29

Chlorhydrat des as-Acetylphenylhydrazins 30

3. Spaltung des h-Phenyl-a-p-tolylformazylbenzols 30

s-Benzoylphenylhydrazin 31

s-Benzoyl-p-tolylhydrazin 31

4. Spaltung der Acetylphenyltolylformazylwasserstoffe

Darstellung der h-Phenyl-a-p-tolylformazylameisensäure . . 32

Darstellung der h-p-Tolyl-a-phenylformazylameisensäure . . 33

Mesoxalestersäure-p-tolylhydrazon 33

Darstellung des h-Acetylphenyl-a-p-tolylformazylwasserstoffs . 34

Darstellung des h-Acetyl-p-tolyl-a-phenylformazylwasserstoffs . 35

a) Spaltung des h-Acetylphenyl-a-p-tolylformazylwasserstoffes . 35

b) Spaltung des h-Acetyl-p-tolyl-a-phenylformazylwasserstoffes . 36

as-Acetyl-p-tolylhydrazin 37

Acetylbenyliden-p-tolylhydrazon 37

Phenyltolylformazylwasserstoffe 38

Zweiter Abschnitt: Oxydation der Formazylverbindungen

Theoretischer Teil 39

Experimenteller Teil 50

1. Derivate des Triphenyltetrazoliumhydroxydes

Triphenyltetrazoliumbromid 51

Triphenyltetrazoliumchlorid 53

Chlorplatinat des Triphenyltetrazoliumchlorides 55

Triphenyltetrazoliumhydroxyd 55

Diphenyl-p-tolyltetrazoliumchlorid 56

Seite

2. Derivate der Diphenyltetrazoliumhydroxydcarbonsäure
Diphenyltetrazoliumchloridcarbonester 57
Azobenzol aus Diphenyltetrazoliumchloridcarbonester . . 59
Diphenyltetrazoliumchloridcarbonsäure 60
Diphenyltetrazoliumnitratcarbonsäure 61
Betaïn der Diphenyltetrazoliumhydroxydcarbonsäure . . . 62
3. Derivate des Diphenyltetrazoliumhydroxydes
Diphenyltetrazoliumchlorid 63
Diphenyltetrazoliumhydroxyd 66
Chlorplatinat des Diphenyltetrazoliumchlorides 67
Chloraurat des Diphenyltetrazoliumchlorides 67
Diphenyltetrazoliumjodid 67
Diphenyltetrazoliumnitrat 68
4. Derivate des Benzolazodiphenyltetrazoliumhydroxydes
Benzolazodiphenyltetrazoliumchlorid 68
Benzolazodiphenyltetrazoliumhydroxyd 69
Physiologische Eigenschaften der Tetrazoliumbasen 70